



Contribution à l'étude de l'extrusion couchage du polypropylene sur l'aluminium

Samuel Devisme

► To cite this version:

Samuel Devisme. Contribution à l'étude de l'extrusion couchage du polypropylene sur l'aluminium. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : . tel-00413038

HAL Id: tel-00413038

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00413038>

Submitted on 3 Sep 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE DES MINES
DE PARIS

Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

N° attribué par la bibliothèque

THESE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue publiquement par

M. Samuel DEVISME
Soutenue le 13 décembre 2006

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EXTRUSION COUCHAGE DU POLYPROPYLENE SUR L'ALUMINIUM

Jury :

Mme Liliane LEGER
M. Guiseppe TITOMANLIO
M. Didier DELAUNAY
M. Fabrice CHOPINEZ
M. Damien RAULINE
M. Jean-Marc HAUDIN
M. Jean-François AGASSANT

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

SOMMAIRE

Introduction générale

1

Chapitre 1 : Modélisation thermomécanique du procédé d'extrusion couchage

1.1 Modélisation du procédé : un enjeu complexe	10
1.2 Simulation de l'étape d'étirage	10
1.2.1 Généralités sur l'étape d'étirage	11
1.2.1.1 Origine des défauts	12
1.2.1.2 Refroidissement au cours de l'étirage.....	15
1.2.1.3 Modélisation thermomécanique de l'étape d'étirage	17
1.2.1.4 Conclusions.....	21
1.2.2 Choix des modèles.....	22
1.2.2.1 Modèle 1D newtonien non-isotherme	23
1.2.2.2 Modèle 2D newtonien non-isotherme	24
1.2.3 Confrontation avec les expériences	25
1.2.3.1 Prédiction de la géométrie finale du film	25
1.2.3.2 Evaluation du champ de température après étirage.....	27
1.2.4 Conclusion.....	28
1.3 Simulation de l'étape de refroidissement	28
1.3.1 Etude bibliographique.....	30
1.3.1.1 Prise en compte de la cristallisation en mise en œuvre des polymères.....	30
1.3.1.2 Prise en compte de la cristallisation en cast film	32
1.3.1.3 Effet de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation	36
1.3.1.4 Conclusions.....	39
1.3.2 Résolution de l'équation de la chaleur dans le cas d'un système multicouches	40
1.3.2.1 Conditions aux limites	41
1.3.2.2 Discrétisation du problème	46
1.3.2.3 Méthode de résolution	47
1.3.3 Modélisation de la cristallisation.....	48
1.3.3.1 Loi simple de cristallisation	48
1.3.3.2 Loi de cristallisation selon le formalisme d'Ozawa	49
1.3.3.3 Conséquences sur un cas réel	50
1.3.4 Validation du modèle.....	52
1.3.4.1 Cas du refroidissement d'une plaque	52
1.3.4.2 Calcul d'une température d'interface. Cas de 2 milieux semi-infinis	54
1.3.4.3 Application à un cas réel.....	56
1.4 Conclusion	57
Références Bibliographiques.....	58

Chapitre 2 : Propriétés des matériaux et caractérisation des structures multicouches

2.1 Présentation des matériaux de l'étude.....	64
2.2 Caractérisation rhéologique des polymères	65
2.2.1 Détermination des courbes maîtresses.....	66
2.2.2 Détermination des temps de relaxation moyens.....	67
2.2.3 Détermination des spectres des temps de relaxation	69
2.2.4 Conclusion.....	70
2.3 Cristallisation	70
2.3.1 Etude bibliographique.....	71
2.3.1.1 Théories des cinétiques globales de cristallisation.....	71
2.3.1.2 Détermination expérimentale de la cinétique globale de cristallisation	77
2.3.1.3 Prise en compte de l'histoire thermomécanique	79
2.3.1.3 Conclusion	82
2.3.2 Application aux matériaux de l'étude	83
2.3.2.1 Mesures DSC	83
2.3.2.2 Détermination des cinétiques de cristallisation	85
2.3.3 Pertinence des lois de cristallisation	88
2.3.4 Conclusion.....	93
2.4 Caractérisation de la microstructure des films polymères.....	93
2.4.1 Détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X	93
2.4.2 Observation de la structure des films par microscopie optique	96
2.4.3 Impact de l'étréage du film dans l'air sur l'orientation des films	99
2.5 Conclusion	100
Références bibliographiques	101

Chapitre 3 : Caractérisation de l'adhésion dans les structures polypropylène /aluminium

3.1 Adhésion entre un film polymère et un substrat métallique.....	105
3.1.1 Effets des traitements de surface.....	107
3.1.2 Greffages de fonctions polaires sur une chaîne polymère.....	108
3.1.3 Conclusion.....	110
3.2 Adhésion dans le cas spécifique PP greffé / métal	110
3.2.1 Réaction chimique à l'interface	110
3.2.1.1 Modèles : réactions avec l'anhydride maléique (AM)	112
3.2.1.2 Réaction avec un polymère fonctionnalisé (AM)	115
3.2.1.3 Conclusion	115
3.2.2 Identification des liaisons formées à l'interface.....	115
3.2.3. Paramètres influençant la réaction.....	117

3.2.3.1 Effet de la température sur la cinétique de réaction	117
3.2.3.2 Effet de la présence de molécules d'eau	119
3.2.4 Conclusion.....	120
3.3 Caractérisation de l'adhésion	121
3.3.1 Etat de l'art	122
3.3.2 Mesures de l'adhérence.....	124
3.4 Mesure de la densité de liaisons à l'interface par XPS	125
3.4.1 Théorie générale	126
3.4.1.1 Mesures de l'épaisseur des couches.....	126
3.4.1.2 Calcul de la densité de liaisons.....	130
3.4.2 Protocole expérimental.....	130
3.4.2.1 Préparation des échantillons.....	130
3.4.2.2 Acquisition des spectres XPS	131
3.4.2.3 Epaisseur de la couche d'oxyde	132
3.5 Application au système polymère greffé / aluminium	132
3.5.1 Validation du protocole de mesure.....	132
3.5.1.1 Choix des conditions opératoires.....	132
3.5.1.2 Premières conclusions.....	134
3.5.2 Réaction secondaire au cours des dissolutions.....	134
3.5.2.1 Effet de la concentration des chaînes greffées.....	135
3.5.2.2 Impact de la densité initiale de liaisons formées à l'interface.....	136
3.5.2.3 Conclusion	138
3.5.3 Application aux structures multicouches	139
3.5.3.1 Cas du liant commercial.....	139
3.5.3.2 Cas des liants modèles	139
3.6 Conclusion	141
Références bibliographiques	142

Chapitre 4 : Apport de la modélisation à la compréhension des mécanismes d'adhésion dans les structures multicouches polymère/aluminium

4.1 Modélisation du procédé d'extrusion couchage.....	146
4.1.1 Choix des paramètres du modèle	146
4.1.1.1 Mesures des températures le long de la ligne d'extrusion.....	146
4.1.1.2 Conditions limites aux interfaces	147
4.1.1.3 Prise en compte du passé thermomécanique	150
4.1.2 Confrontation avec les expériences et conclusions	152
4.2 Effet de l'histoire thermique sur la microstructure des systèmes multicouches.....	153
4.2.1 Notion de parcours thermique.....	153
4.2.2 Corrélation entre l'histoire thermique et les observations microscopiques.....	154
4.2.2.1 Cristallisation à températures élevées	155
4.2.2.2 Effet d'une trempe.....	158

4.2.3 Conclusion.....	160
4.3 Impact du refroidissement sur l'adhérence.....	160
4.3.1 Impact sur les mesures de force de pelage	160
4.3.2 Effet de l'ancrage mécanique.....	162
4.3.2.1 Microtopographie et rugosité de surface sans contact	164
4.3.2.2 Observations de l'interface par AFM.....	165
4.3.2.3 Conclusion	166
4.3.3 Corrélation entre l'histoire thermique et la densité de liaisons formées à l'interface	166
4.3.3.1 Impact de la thermique du procédé sur la formation des liaisons	166
4.3.3.2 Phénomènes de relaxation des chaînes près de l'interface	167
4.3.3.3 Conclusion	171
4.3.4 Effet de la microstructure sur les forces de pelage	171
4.3.4.1 Propriétés mécaniques des films polymères	171
4.3.4.2 Conséquences sur les mesures d'adhérence.....	173
4.4 Conclusion : vers une optimisation du procédé.....	176
Références bibliographiques	179

Chapitre 5: Etude des propriétés intrinsèques des polymères greffés et de l'impact sur l'adhésion

5.1 Objectifs de l'étude	183
5.1.1 Formulation des liants	183
5.1.2 Caractérisation des liants.....	185
5.1.2.1 Rhéologie	185
5.1.2.2 Cristallisation.....	186
5.2 Effet de la mobilité des chaînes et de la cristallisation	187
5.2.1 Essais d'extrusion couchage.....	187
5.2.2 Impact de la rhéologie sur l'adhésion.....	188
5.2.2.1 Relaxation des chaînes en fonction de la masse molaire.....	188
5.2.2.2 Relaxation des chaînes greffées au sein d'une matrice polymère	189
5.2.3 Effet de la cinétique de cristallisation	190
5.2.4 Conclusion.....	191
5.3 Effet du taux de greffage	191
5.3.1 Influence du nombre d'AM par chaînes	192
5.3.2 Influence du taux global d'anhydride maléique (ppm)	193
5.4 Conclusion	195

<u>Conclusion générale</u>	196
-----------------------------------	------------

<u>Annexes</u>	198
-----------------------	------------

References

- 1 *Wu, S.*: in Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York, p.279 (1982)
- 2 *Cri, S., Posser, H.J., Wilson, A.D.*: J. Mat. Sci., 11, p. 36 (1976)
- 3 *Comien, P.*: Thesis, Université de Haute Alsace, France (1987)
- 4 *Hu, H., Saniger, J., Garcia-Alejandre, J.*: Materials Letter, 12, p. 281 (1991)
- 5 *Thery, S., Jacquet, D., Mantel, M.*: J. Adhes. 56, p.1 (1996)
- 6 *Bistac, S., Vallat, M.-F., Schultz., J.* : Appl. Spectrosc. 51, p.1823 (1997)
- 7 *Schneider, B., Hennemann, O.-D.*: J. Adhes. 78, p.779 (2002)
- 8 *Darque-Ceretti, E., Felder, E.* : in Adhésion et Adhérence, Collection Sciences et Techniques de l'Ingénieur, CNRS Editions, p. 313 (2003)
- 9 *Jay, F., Monasse, B., Haudin, J.-M.*: Intern. Polym. Process. 1, p.75 (1998)
- 10 *Lamberti, G., Titomanlio, G.*: Macromol. Symp. 185, p.167 (2002)
- 11 *Titomanlio, G., Lamberti, G.*: Rheol. Act. 43, p.146 (2004)
- 12 *Cotto, D., Duffo, P., Haudin, J.-M.*: Intern. Polym. Process. 4, p.103 (1989)
- 13 *Billon, N., Barq, P., Haudin, J.-M.*: Intern. Polym. Process 6, p.348 (1991)
- 14 *Duffo, P., Monasse, B., Haudin, J.-M.*: J. Polym. Eng. 10, p.151 (1991)
- 15 *Akay, M., Barkley, D.*: Plastics and Rubber Processing and Applications, 4, p.247 (1984)
- 16 *Akay, M.*: British Polymer Journal, p.285 (1989)
- 17 *Rettenberger, S., Capt, L., Münsted, H.*: Rheol. Acta., 41, p.332 (2002)
- 18 *Rolando, R.J., Krueger, D.L., Morris, H.W.*: ACS Polymeric Materials Science and Engineering, 52, p.76 (1985)
- 19 *Schultz, J., Lavielle, L., Carre, A., Comien, P.* : J. Mater. Sci, 24, p.4363 (1989)
- 20 *Pusset, P.*: Thesis, Université de Haute Alsace, France (1994)
- 21 *Kumpinsky, E.*: Ind. Eng. Chem. Res., 32, p.2866 (1993)
- 22 *Trouilhet, Y., Morris, B.A.*: in Polymer Laminations and Coatings Conference, Tappi Proceedings, p.457 (1999)
- 23 *Heuschling, O., Vanghluwe, P., Reginster, L.* : J. Adhes. Sci. Technol., 8, p.53 (1994)
- 24 *Devisme, S., Haudin, J.-M., Agassant, J.F., Rauline, D., Chopinez, F.* : Intern. Polym. Process., submitted to publication
- 25 *Boucher, E., Folkers, J.P., Hervet, H., Leger, L.*: Macromolecules, 29, p.774 (1996)
- 26 *van der Brand, J.*: Thesis, Delft University of Technology, Nederland (2004)

- 27 *Davis, G.D.:* Surf. Interf. Anal., 20, p.368 (1993)
- 28 *Olsson Jacques, J.R., Wilson, A.R., Rider, A.N.:* Surf. Interf. Anal., 24, p.569 (1996)
- 29 *van der Brand, J., van Gils, S., Beentjes, P.C.J.:* Appl. Surf. Sci., 235, p.465 (2004)
- 30 *Weidinger, A., Hermans, P.H.:* Makromol. Chem., p.98 (1962)
- 31 *Cheng, S.Z.D., Janimak, J.J.J., Rodriguez, J.:* in Polypropylene Structure, Blends and Composites Vol 1, J. Karger-Kocsis (Ed.), Chapman & Hall, London, p.31 (1995)
- 32 *Stralin, A., Hjertberg, T.:* J. Adhes. Sci. Technol., 7, p.1211 (1993)
- 33 *Evans, J.R.G, Packham, D.E.:* Int. J. Adhesion Adhesives, 1, p.149 (1981)
- 34 *Scofield, J.H.:* J. Elec. Spec., 8, p.129 (1976)
- 35 *Tanuma, S., Powell, C.J., Penn, D.R.:* Surf. Inter. Anal., 21, p.181 (1993)

Introduction

Introduction générale

Dans l'emballage alimentaire, de nombreuses structures (brique de lait, opercule de pot de yaourt, emballage souple, boîte boisson ...) sont élaborées en déposant un film polymère sur un substrat (métal, papier, carton ou tissu) (Fig.I.1). Le rôle du film polymère est multiple et diffère selon les applications. Par exemple, dans le cas spécifique des boîtes boissons, les films polymères thermoplastiques ont tendance à remplacer les vernis déposés sur les feuilles d'aluminium ou d'acier destinées à l'emboutissage. L'usage de ces thermoplastiques permet de garantir une sécurité alimentaire conforme aux exigences de plus en plus draconiennes dans ce domaine. Pour d'autres applications, ce sont les propriétés barrières qui sont particulièrement appréciées.



Fig.I.1 Structures multicouches rencontrées dans l'emballage alimentaire

Deux procédés majeurs permettent d'élaborer ces structures: le colaminage et l'extrusion couchage. Développée depuis les années 50, l'extrusion couchage est un procédé qui permet l'enduction, de manière continue, d'un film polymère fondu sur un substrat. Le développement très important de cette technique tient à différents facteurs comme la productivité élevée (vitesse de ligne jusqu'à 600 m/min), et l'absence de solvant. La solution ancienne consistait à tremper la feuille dans un polymère en solution, puis d'extraire le solvant, ce qui posait des problèmes d'environnement.

Ce procédé permet aussi une grande liberté en termes de matériaux, de géométries (films fins ou épais), et les propriétés finales sont intéressantes (bonne scellabilité, résistance mécanique, propriétés optiques ou barrières...). De plus, depuis le développement de la coextrusion, les industriels peuvent combiner différents matériaux pour obtenir les propriétés souhaitées: résistance mécanique, propriétés barrières (gaz, humidité, corrosion)...

Procédé d'extrusion couchage:

Une ligne d'extrusion couchage est constituée de divers éléments en fonction des structures élaborées. Dans sa configuration classique, elle est composée des éléments suivants (Fig.I.2):

- un ensemble dévideur de bobine (par exemple, pour la feuille d'aluminium...),
- une unité pour traiter le substrat avant l'entrée dans le laminateur (chauffe, traitement corona): le but de cette étape est de renforcer les propriétés adhésives du substrat afin d'améliorer l'adhésion de la feuille polymère sur le substrat,
- une ligne d'extrusion de films polymères alimentée par plusieurs extrudeuses indépendantes,
- un laminateur pour coucher le film polymère sur le substrat, composé d'un rouleau presseur (pressure roll) et d'un rouleau thermorégulé (chill roll),
- un ensemble de rembobinage automatique.

Dans certains cas, un dispositif de post-chauffe est utilisé pour améliorer l'adhésion du film polymère sur le substrat.

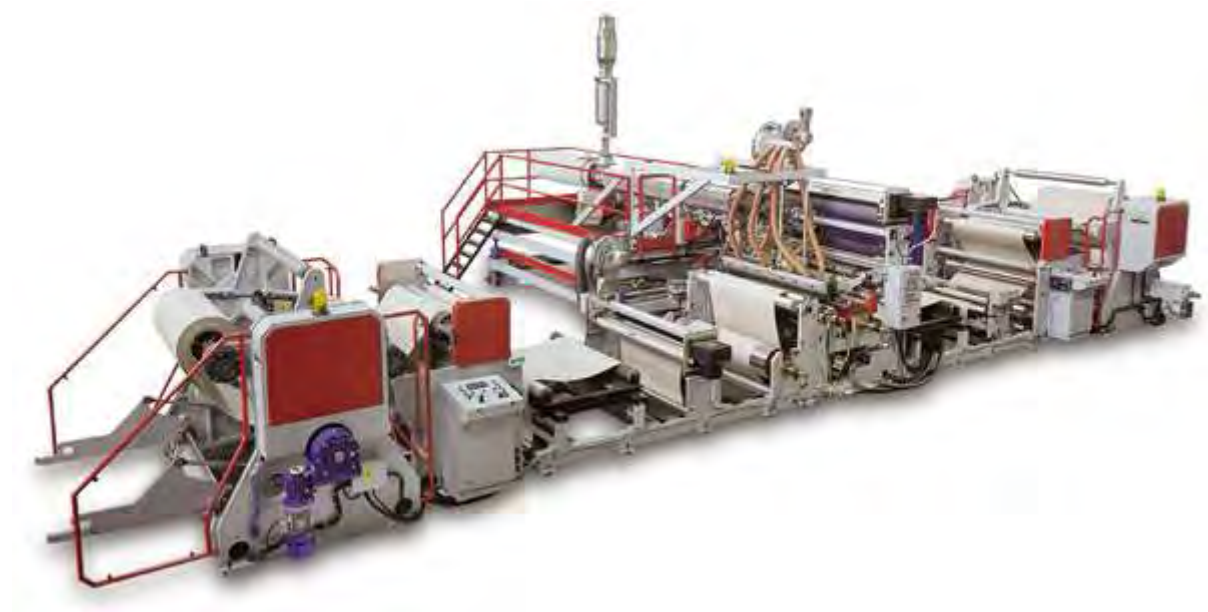


Fig.I.2 Ligne d'extrusion couchage industrielle

Mis à part les opérations de pré-chauffe ou de post-chauffe, le procédé d'extrusion couchage peut se découper en deux étapes critiques :

- la première étape est l'obtention du film polymère : cette étape, identique au procédé d'extrusion de film à plat (cast film), consiste à extruder un film à travers une filière plate puis à étirer ce film sur une certaine distance (Fig.I.3). Cet étirage est nécessaire pour obtenir les épaisseurs de film désirées. On ne pourrait obliger le polymère à s'écouler dans une filière dont l'entrefer final serait trop faible. A cause de l'encombrement près des extrudeuses

(présence de deux rouleaux au lieu d'un), la distance d'étirage est généralement supérieure à celle rencontrée en cast film.

- La deuxième étape correspond à l'étape de couchage et de refroidissement. Le film polymère est couché sur le substrat lors du passage dans le laminateur puis la structure multicouche ainsi formée est refroidie sur divers rouleaux de refroidissement. Lors de l'étape de couchage, le film polymère est plaqué sur le substrat sous l'action d'une force de serrage appliquée au rouleau presseur. Ce rouleau presseur est entouré d'une couche élastomère déformable.

Il faut avoir conscience que ces étapes sont extrêmement rapides compte tenu des cadences élevées. Ainsi, entre la sortie de la filière et le bobinage final, le film refroidit en quelques secondes, d'où des phénomènes thermomécaniques très importants.

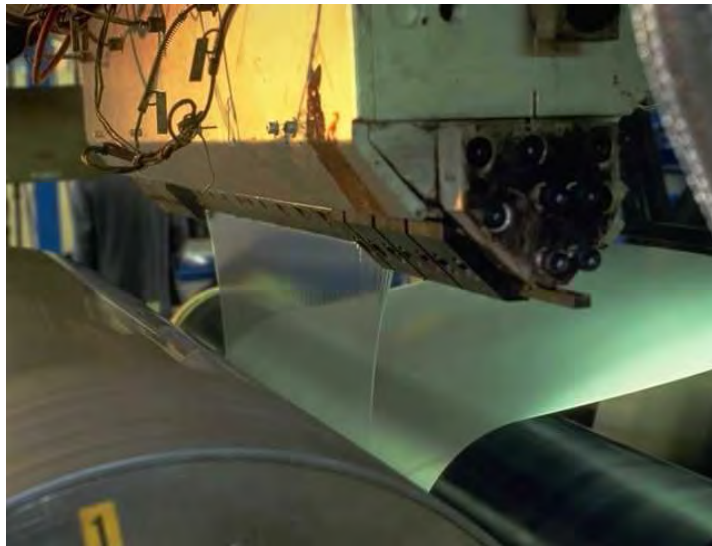


Fig.I.3 Photo de la phase d'étirage

Matériaux couramment utilisés en extrusion couchage:

Historiquement, le polymère le plus utilisé est le polyéthylène basse densité (LDPE), car il présente une bonne processabilité, qualité majeure requise en extrusion couchage (Fig.I.4). En effet, par rapport au procédé d'extrusion de film à plat (cast film), le procédé d'extrusion couchage se caractérise par des distances d'étirage importantes (~10 cm), et l'une de ses principales limitations est l'apparition d'instabilités et le déchirement du film lors de l'étape d'étirage. Or, l'utilisation du LDPE permet d'élargir la plage « procédé » grâce à une distribution de masses très large, qui limite les instabilités. En particulier, les fortes masses augmentent la résistance au déchirement (« melt strength »). De plus, les propriétés adhésives du PE sont suffisantes vis-à-vis de la plupart des substrats car de nombreux groupes polaires (groupements carbonyles) apparaissent au cours du procédé (extrusion et étirage du film) en raison de son oxydation à haute température.

L'amélioration des propriétés et le développement de nouveaux emballages a nécessité l'utilisation de nouveaux matériaux et un meilleur contrôle de l'architecture moléculaire. De nouveaux procédés de synthèse sont apparus comme le procédé Ziegler Natta (HDPE et LLDPE (copolymère linéaire basse densité)), ou plus récemment, le procédé métallocène. Cependant, les matériaux obtenus par ces voies de synthèse sont, la plupart du temps, linéaires et plus difficiles à transformer car sujets à des instabilités plus marquées. Par conséquent, il est souvent nécessaire d'ajouter une certaine quantité de LDPE pour élargir la fenêtre « procédé ».

D'autres matériaux sont aussi utilisés comme le polypropylène (meilleure tenue en température) ou des adhésifs spécialisés. Ces derniers ont été développés pour renforcer l'adhésion entre couches polymères incompatibles ou avec des substrats. Néanmoins, tous ces matériaux occupent des niches sur le marché de l'extrusion couchage et l'usage du LDPE reste encore très majoritaire (Fig.I.4).

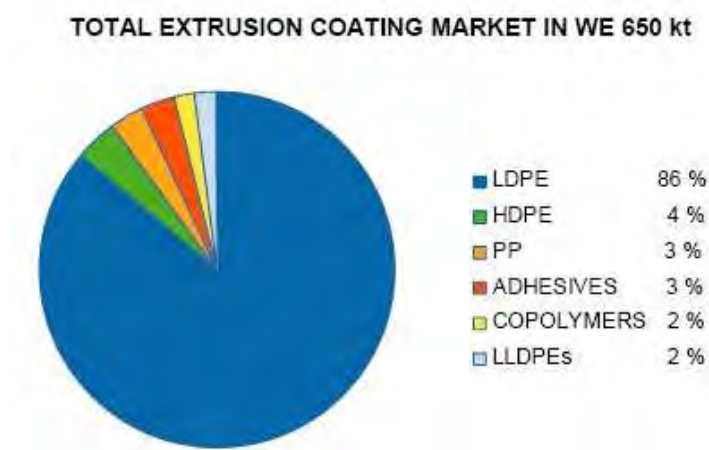


Fig.I.4 Polymères utilisés en extrusion couchage : marché européen en 2005

Objectifs de la thèse et moyens mis en oeuvre:

Le sujet de l'étude est l'extrusion couchage de polymères thermoplastiques sur une feuille d'aluminium. Pour le couchage sur l'aluminium, le polyéthylène basse densité (LDPE) est majoritairement utilisé (~ 90%), mais son usage est limité à cause de sa mauvaise tenue en température (température de fusion basse (110°C)). Or, dans l'emballage alimentaire, une étape de stérilisation est parfois nécessaire, et ne peut se faire avec des structures comprenant du polyéthylène.

Une alternative est l'emploi du polypropylène. Malheureusement, en raison de son caractère apolaire, son niveau d'adhésion est très faible vis-à-vis de substrats polaires tels que l'aluminium. Pour pallier ce problème, l'une des voies est de greffer des molécules polaires sur les chaînes polymères. Néanmoins, les niveaux d'adhérence entre ces polypropylènes greffés et l'aluminium restent souvent trop faibles, et une étape de post-chauffe est généralement nécessaire. Ce recuit au-dessus de 200°C

impose aux industriels de disposer d'un four après la ligne d'extrusion, ce qui engendre un coût plus important.

Malgré son apparente simplicité, le procédé d'extrusion couchage est complexe car de nombreux phénomènes physiques et chimiques ont lieu, que ce soit pendant l'étape d'étirage ou pendant la phase de refroidissement (Fig.I.5):

- Phase d'étirage : un des problèmes classiques de l'étape d'étirage est le développement de défauts géométriques dans le film. Le film rétrécit au cours de l'étirage (phénomène de neck-in) et sa section est non uniforme, et ce d'autant plus que la distance d'étirage est importante. Une surépaisseur aux extrémités latérales du film, appelée familièrement « os de chien », apparaît et peut gêner une bonne mise en contact du film avec la feuille d'aluminium. De plus, l'étape d'étirage influe sur la cristallisation du film polymère lorsqu'il refroidit.
- Phase de couchage et de refroidissement: lors de cette étape, le film polymère est couché puis refroidi sur plusieurs rouleaux de refroidissement. La qualité de couchage sur le substrat dépendra des conditions de couchage (force de serrage, température de préchauffe de la feuille aluminium, ...) et de la température du film polymère. De plus, lors du refroidissement, une réaction chimique a lieu à l'interface entre les molécules greffées et la feuille d'aluminium. Cette réaction chimique dépend fortement de la température et de la cristallisation du film polymère.

La caractérisation de l'adhésion est complexe car plusieurs phénomènes s'additionnent lors du test mécanique, phénomènes liés au nombre de liaisons créées à l'interface mais aussi aux propriétés mécaniques des films, qui résultent des conditions de cristallisation.

Malheureusement, peu d'études portent sur l'adhésion entre des polypropylènes greffés et l'aluminium. De plus, elles sont toutes basées sur des essais réalisés par pressage à chaud, très éloignés du procédé d'extrusion couchage en termes de passé thermomécanique:

- Pressage à chaud : quelques minutes au dessus de la température de fusion du polypropylène ($T > 180^{\circ}\text{C}$),
- Extrusion couchage : refroidissement de la structure de 300°C à 25°C en quelques secondes.

L'objectif de la thèse est donc de comprendre les mécanismes qui permettent d'obtenir une bonne adhésion entre un polypropylène fonctionnalisé et la feuille d'aluminium lors du procédé d'extrusion couchage. Pour comprendre ces différents phénomènes, nous avons adopté la démarche suivante:

1. Dans un premier temps, nous avons réalisé des campagnes d'extrusion sur une ligne pilote (Fig.I.5), pour essayer d'identifier les paramètres favorables à l'adhésion. La géométrie de la structure multicouches a été adaptée pour faciliter les mesures d'adhérence : par comparaison, l'épaisseur des différentes couches est plus importante que celles d'une structure classique. Cette géométrie sera la même pour l'ensemble des essais réalisés (Fig.I.6).

Il est vite apparu que les seules mesures possibles en ligne étaient celles des températures surfaciques le long de la ligne d'extrusion couchage. Pour accéder à d'autres informations (cinétique de cristallisation, champ de température dans l'épaisseur), nous avons développé un modèle thermomécanique qui permet de simuler l'étape d'étirage et de refroidissement, tout en tenant compte de la cristallisation. La présentation de ce modèle, qui a été validé par nos mesures en ligne, fait l'objet du chapitre 1.

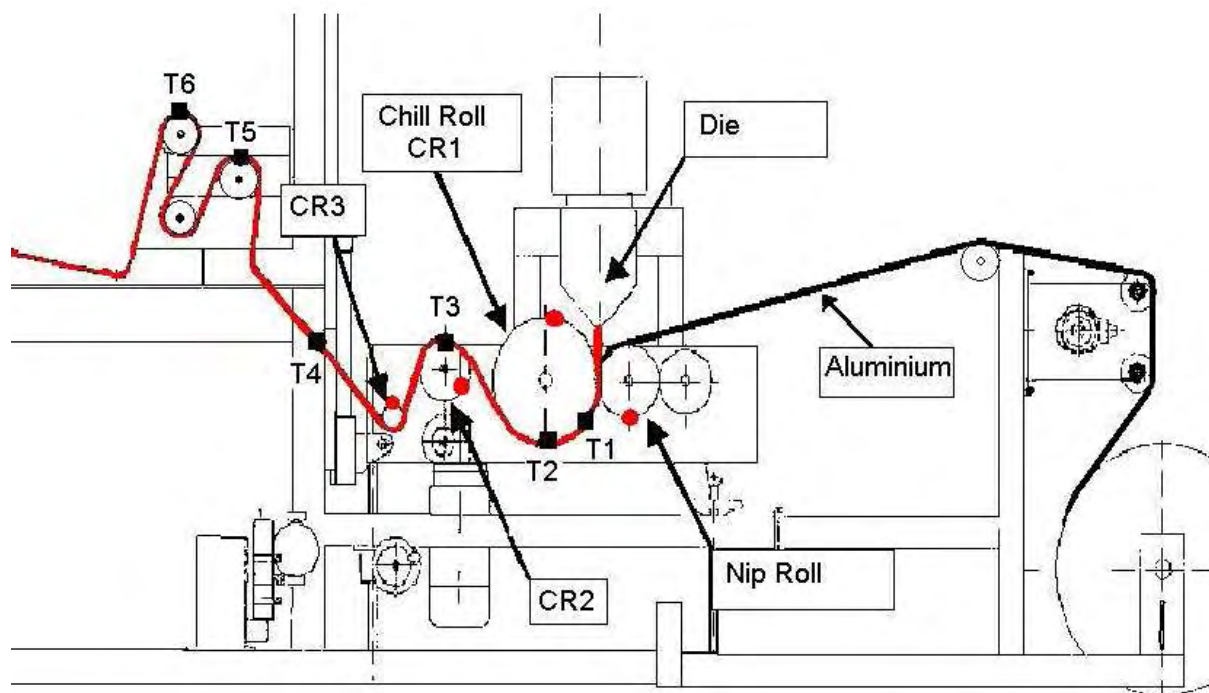


Fig.I.5 Schéma général de la ligne d'extrusion couchage utilisée dans cette étude.

Les points correspondent aux mesures de températures réalisées en surface le long de la ligne d'extrusion (■ structure multicouches, ● rouleaux de refroidissement).

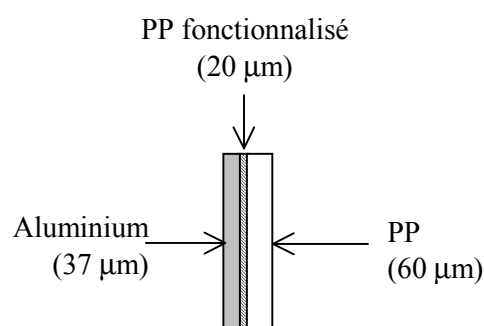


Fig.I.6 Structure multicouche type réalisée par extrusion couchage

2. Ce modèle nécessite de connaître les cinétiques de cristallisation et la rhéologie des polymères. Nous présentons, dans le chapitre 2, les démarches utilisées pour déterminer les différents paramètres nécessaires à la modélisation. Nous verrons, dans le même chapitre, l'incidence majeure des paramètres du procédé sur la structure des films produits.

3. Le chapitre 3 est consacré à la réaction chimique entre les molécules greffées et la feuille d'aluminium. Une méthode a été développée pour quantifier la densité de liaisons qui se sont formées au cours du refroidissement.
4. Enfin, les chapitres 4 et 5 permettent d'apporter un nouvel éclairage au procédé d'extrusion couchage. Cette synthèse permet de montrer l'importance du passé thermomécanique (chapitre 4) et l'influence de quelques propriétés intrinsèques des polypropylènes greffés sur l'adhésion (chapitre 5). Ces chapitres démontrent ainsi les apports du modèle thermomécanique pour comprendre les mécanismes d'adhésion dans une configuration semi-industrielle.

Avant de commencer la lecture, il est important de garder à l'esprit que nos essais ont été réalisés sur une ligne d'extrusion couchage pilote, dont les performances sont inférieures à une ligne d'extrusion industrielle : vitesse inférieure à 60 m/min au lieu de 200 à 600 m/min. Cependant, cette ligne est d'une plus grande souplesse d'utilisation, et de nombreuses mesures de températures ont pu être réalisées (Fig.I.5). De plus, certaines conclusions que nous tirons ont une portée générale et s'appliquent donc à toutes les lignes d'extrusion couchage.

Chapitre 1

Modélisation thermomécanique du
procédé d'extrusion couchage

Chapitre 1

Modélisation thermomécanique du procédé d'extrusion couchage

Ce premier chapitre est consacré au modèle numérique utilisé pour simuler le procédé d'extrusion couchage. L'objectif de ce modèle est d'obtenir des informations non accessibles par l'expérience comme le champ de température dans l'épaisseur du film ou les temps de début de cristallisation. Ces informations permettront ensuite d'interpréter les structures multicouches caractérisées après extrusion couchage (adhérence, structure cristalline). Par expérience, il s'avère que la géométrie du film polymère n'est plus modifiée dès lors que le film est couché sur la feuille d'aluminium. Par conséquent, le modèle est divisé en deux parties : un modèle thermomécanique de l'étirage dans l'air et un modèle thermique pour décrire le refroidissement de la structure.

Ce chapitre est composé de deux sections principales. Après un court paragraphe d'introduction sur les enjeux d'un tel modèle, la première partie présente le modèle d'étirage du film polymère dans l'air. La deuxième partie concerne le modèle de refroidissement, qui permet de calculer les champs de température, au sein de la structure multicouches, le long de la ligne d'extrusion. Nous démontrons l'importance de fixer des lois de cristallisation et des conditions aux limites adéquates afin de prédire correctement les températures à la fin du procédé.

Plan du chapitre

1.1 Modélisation du procédé : un enjeu complexe	10
1.2 Simulation de l'étape d'étirage	10
1.2.1 Généralités sur l'étape d'étirage	10
1.2.1.1 Origine des défauts	12
1.2.1.2 Refroidissement au cours de l'étirage	15
1.2.1.3 Modélisation thermomécanique de l'étape d'étirage	16
1.2.1.4 Conclusions.....	21
1.2.2 Choix des modèles.....	22
1.2.2.1 Modèle 1D newtonien non-isotherme	22
1.2.2.2 Modèle 2D newtonien non-isotherme	24
1.2.3 Confrontation avec les expériences	24
1.2.3.1 Prédiction de la géométrie finale du film	25
1.2.3.2 Evaluation du champ de température après étirage.....	27
1.2.4 Conclusion.....	28
1.3 Simulation de l'étape de refroidissement	28
1.3.1 Etude bibliographique.....	29
1.3.1.1 Prise en compte de la cristallisation en mise en œuvre des polymères.....	30
1.3.1.2 Prise en compte de la cristallisation en cast film	31
1.3.1.3 Effet de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation	35
1.3.1.4 Conclusions.....	38
1.3.2 Résolution de l'équation de la chaleur dans le cas d'un système multicouches	39
1.3.2.1 Conditions aux limites	40
1.3.2.2 Discrétisation du problème	45
1.3.2.3 Méthode de résolution	46
1.3.3 Modélisation de la cristallisation.....	47
1.3.3.1 Loi simple de cristallisation	48
1.3.3.2 Loi de cristallisation selon le formalisme d'Ozawa	48
1.3.3.3 Conséquences sur un cas réel	49
1.3.4 Validation du modèle.....	51
1.3.4.1 Cas du refroidissement d'une plaque	51
1.3.4.2 Calcul d'une température d'interface. Cas de 2 milieux semi-infinis	54
1.3.4.3 Application à un cas réel.....	55
1.4 Conclusion	56
Références Bibliographiques.....	57

1.1 Modélisation du procédé : un enjeu complexe

La modélisation de l'extrusion couchage est complexe compte tenu des nombreuses étapes au cours du procédé. Un film polymère est extrudé à travers une filière plate et étiré sur une certaine distance avant d'être couché sur une feuille d'aluminium. La structure multicouches ainsi formée est ensuite refroidie dans l'air et sur des rouleaux de refroidissement (chill-rolls). Les enjeux du modèle peuvent se résumer de la manière suivante :

- Lors de l'étirage, le film se déforme et un équilibre mécanique s'établit entre le rétrécissement et l'aminçissement du film selon sa température. De plus, l'aminçissement gouverne la diminution de température au cours de l'étirage. Il est donc nécessaire d'établir un couplage rhéologie-thermique pour prédire la géométrie finale du film et le champ de température.
- La cristallisation du film a lieu après l'étape d'étirage compte tenu des conditions du procédé. Elle dépend de l'histoire thermomécanique (principalement du taux d'élongation).
- La structure se refroidit au contact de divers « milieux environnants » comme l'air ou les rouleaux de refroidissement. Le chemin thermique est donc complexe car il faut définir et fixer un nombre important de conditions aux limites.

Il est expérimentalement avéré que la géométrie du film n'est plus modifiée lorsque le film polymère est couché sur la feuille d'aluminium. Le modèle peut donc se décomposer en deux parties distinctes :

- Un modèle thermomécanique pour modéliser l'étape d'étirage du film dans l'air. Ce modèle est identique à ceux utilisés en cast film,
- Un modèle thermique pour modéliser le refroidissement de la structure multicouches. Celui-ci doit tenir compte de la cristallisation du polymère, qui dépend du gradient thermique et des conditions d'étirage dans l'air. De même, un soin attentif doit être apporté à la définition des conditions aux limites : contacts avec des rouleaux successifs et refroidissement de la structure dans l'air.

Ce chapitre décrit le modèle thermomécanique, les étapes de validation et la comparaison avec un cas concret d'extrusion couchage.

1.2 Simulation de l'étape d'étirage

1.2.1 Généralités sur l'étape d'étirage

La première étape est similaire au procédé d'extrusion de film à plat ou « cast film ». Ce procédé est l'une des principales techniques de mise en oeuvre des thermoplastiques pour fabriquer des films ou

des feuilles épaisses. Au cours de cette étape, le polymère à l'état fondu est extrudé à travers une filière plate, puis étiré dans l'air avant d'être refroidi sur des rouleaux thermostatés ou « chill rolls ».

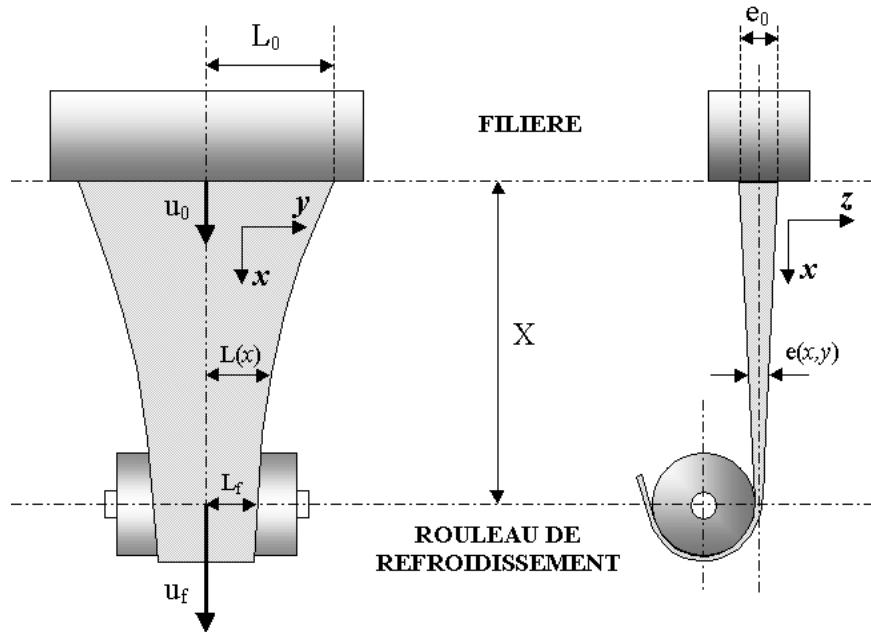


Fig.1.1 Définition des grandeurs du procédé d'extrusion de film à plat

Lors de l'étape d'étirage, deux problèmes principaux limitent la productivité : la stabilité du procédé et les défauts géométriques. En effet, des instabilités d'étirage ou « draw resonance » apparaissent au delà d'une certaine vitesse d'appel et se manifestent par des fluctuations périodiques de la géométrie du film (épaisseur, largeur) [1,2]. Dans certains cas critiques, la nappe polymère peut même se déchirer.

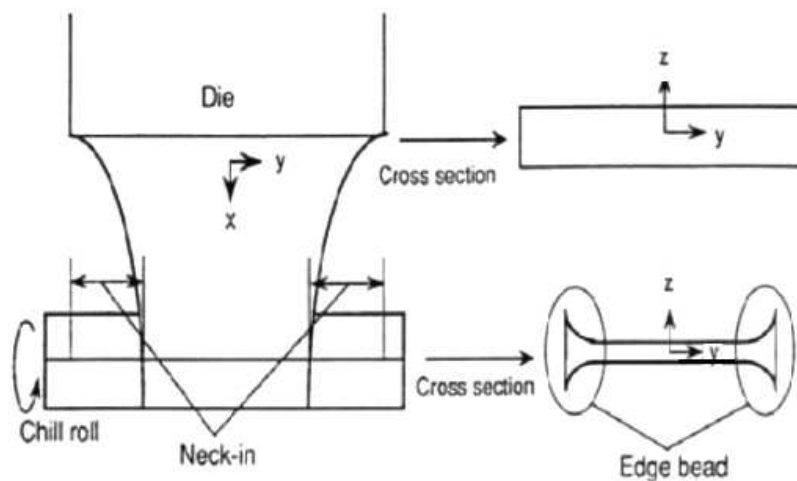


Fig.1.2 Défauts géométriques lors de l'étirage d'après [3]

Le second problème limitant est l'aspect final du film. Celui-ci connaît, d'une part, un rétrécissement de sa largeur, phénomène communément appelé « necking ou neck-in », et d'autre part une décroissance inhomogène de son épaisseur (Fig.1.2). En effet, une surépaisseur aux extrémités du

film se forme au cours de l'étirage, créant ainsi un défaut appelé familièrement « os de chien » (« dog bone » ou « edge bead » en anglais).

1.2.1.1 Origine des défauts

En raison de la différence de vitesse entre la sortie de la filière (U_0) et le rouleau de refroidissement (U_f), le polymère subit un écoulement élongationnel qui se traduit par une réduction d'épaisseur $e(x,y)$ et une diminution de la largeur $L(x)$. Si la réduction d'épaisseur dans la direction d'étirage est une des conséquences de la différence des vitesses (U_0 et U_f), l'apparition des surépaisseurs sur les bords est moins facile à expliquer. Une des premières études sur l'origine de ces défauts a été réalisée par Dobroth et Erwin [3]. Ils démontrent que la cause principale est la différence d'état de contraintes entre le centre et les bords du film. En effet, une analyse simple de l'état des contraintes lors de l'écoulement montre que les extrémités du film s'allongent en contraintes planes alors que le centre du film s'allonge en déformation plane. Ils établissent de plus une relation valable pour tout matériau incompressible, et qui décrit remarquablement bien les observations expérimentales dans le cas de l'extrusion d'un polyéthylène basse densité (Fig.1.3):

$$\frac{e_b}{e_c} = \sqrt{\frac{U_f}{U_0}} = \sqrt{Dr} \quad (\text{Eq.1.1})$$

où e_b et e_c correspondent respectivement aux épaisseurs des extrémités et du centre du film, et Dr correspond au taux d'étirage.

De plus, Dobroth et Erwin ont remarqué que la distance d'étirage, en augmentant, a tendance à diminuer le phénomène d'os de chien (Fig.1.4). En effet, l'augmentation de la distance d'étirage rapproche les zones d'écoulement latérales qui se chevauchent. La variation d'épaisseur devient alors progressive en l'absence d'une zone centrale homogène en épaisseur.

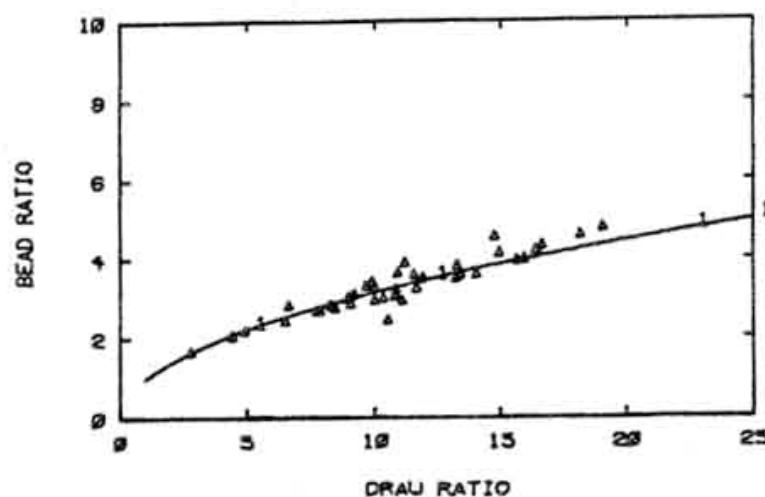


Fig.1.3 Effet du taux d'étirage sur le défaut d' « os de chien ».

Evolution du rapport e_b/e_c en fonction de Dr [3], les symboles correspondent aux points expérimentaux et la courbe aux points calculés à partir de l'équation 1.1

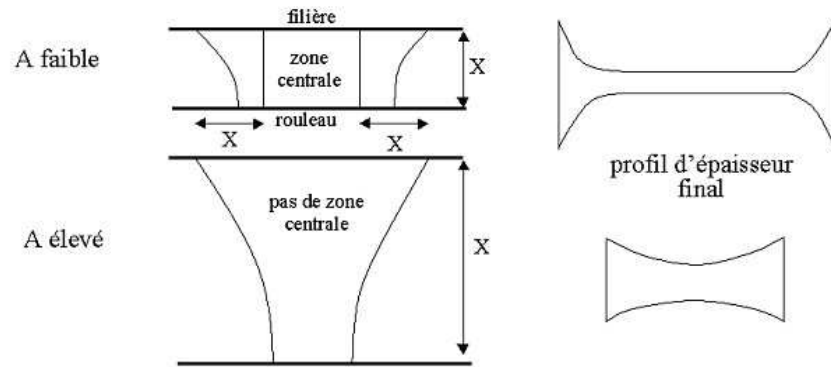


Fig.1.4 Effet de la hauteur d'étirage sur les zones d'écoulement et le profil d'épaisseur final

Par la suite, de nombreuses études ont montré l'impact des paramètres du procédé (taux d'étirage, température...) et des propriétés viscoélastiques des polymères sur la géométrie finale du film [2, 8-10]. En réalisant une étude systématique du procédé et de son impact sur les défauts géométriques, Silagy [2] a montré que le comportement du film (instabilité) et sa géométrie finale dépendaient de trois paramètres principaux :

- le taux d'étirage Dr , défini comme le rapport de la vitesse d'appel du film U_f (rouleau de refroidissement) sur la vitesse d'extrusion U_0 (sortie de la filière): $Dr = \frac{U_f}{U_0}$
- le rapport d'aspect A , défini comme le rapport de la hauteur d'étirage X sur la demi-largeur initiale du film L_0 : $A = \frac{X}{L_0}$
- le nombre de Deborah : $De = \tau \frac{U_0}{X}$, où τ est le temps de relaxation moyen du polymère.

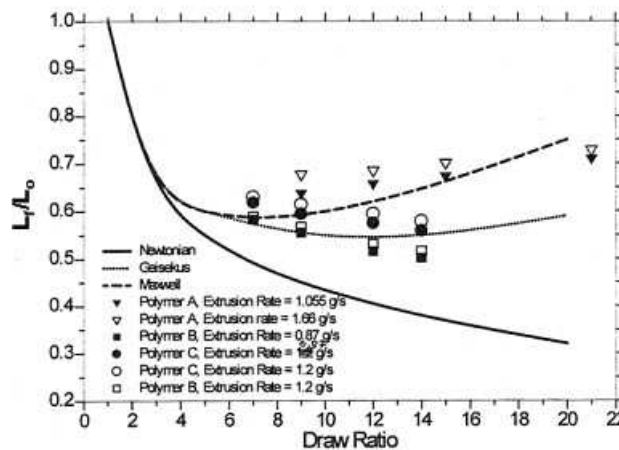
Les résultats concernant la géométrie du film peuvent être résumés dans le tableau 1.1. Par exemple, pour avoir un film très large et de faible épaisseur, il faut diminuer la distance d'étirage et augmenter le taux d'étirage et/ou le nombre de Deborah. Ainsi, diminuer le nombre de Deborah revient à augmenter le phénomène de neck-in.

	A	De	Dr
Film très large	min	MAX	MAX
Film très étroit	MAX	min	min
Film très épais	MAX	min	min
Film très mince	Min	MAX	MAX

Tableau 1.1 Influence des paramètres procédés A, De et Dr sur la géométrie finale des films d'après Silagy [2]

La géométrie finale varie donc en fonction de trois nombres adimensionnels (A , De , Dr), dépendant d'une part des paramètres du procédé (X , U_f , U_0) et d'autre part du comportement rhéologique du polymère (λ), notamment en écoulement elongationnel. Ainsi, selon le taux d'étirage, la viscoélasticité des polymères tend à diminuer les phénomènes d'os de chien et le neck-in (nombre de Deborah plus élevé) [2, 8-10].

De plus, selon le comportement rhéologique du polymère, les tendances observées peuvent être contradictoires. Par exemple, le neck-in diminue ou augmente en fonction du taux d'étirage (Fig.1.5) selon le type de polymère utilisé (PEBD ou PEBD linéaire). A faible taux d'étirage, le « neck-in » augmente quel que soit le type de fluide (newtonien ou viscoélastique (Maxwell ou Giesekus)). Par contre, le « neck-in » diminue pour des forts taux d'étirage lorsque les polymères utilisés présentent un comportement rhéodurcissant (Fig.1.5 cas du polymère A : PE basse densité présentant des branchements longs).



Figs.1.5 Evolution du neck-in L_t/L_0 en fonction de Dr [8]

A = polyéthylène basse densité ; B, C = polyéthylène basse densité linéaire

Tous ces phénomènes (défauts géométriques, instabilités) sont bien connus des industriels. Les défauts géométriques peuvent être réduits mais en aucun cas disparaître, et ceci quelles que soient les conditions du procédé. Les surépaisseurs aux extrémités peuvent empêcher un bon enroulement du film autour des cylindres de bobinage (cas du cast film) ou gêner le couchage en générant des défauts lors du passage dans le laminateur (cas de l'extrusion couchage).

Pour s'affranchir de ces problèmes, les industriels extrudent des feuilles de polymère plus larges afin d'obtenir les cotes souhaitées après avoir éliminé les bords du film qui sont recyclés. De même, les substrats coûtent souvent plus cher que les polymères. Il est donc plus rentable d'extruder une feuille polymère plus large que le substrat et d'éliminer les surépaisseurs, que le contraire. Cependant, le recyclage des rebuts n'est pas toujours possible surtout dans le cas de films multicouches. Les industriels ont donc développé des solutions originales pour diminuer les surépaisseurs, par exemple en utilisant des filières dont l'entrefer est réglable aux extrémités. De même, l'usage de jet d'airs pour

refroidir les bords du film [11] ou de filières dont les extrémités sont refroidies [12], permet de diminuer les phénomènes de «neck-in» et d'«os de chien». Le procédé est alors stabilisé par la formation, sur les bords, de deux bandes de polymère plus visqueuses, ce qui diminue le rétrécissement latéral du film.

1.2.1.2 Refroidissement au cours de l'étirage

Selon les conditions, le refroidissement est plus ou moins important. La plupart des auteurs ont considéré le procédé comme isotherme. Cette hypothèse, valable dans de nombreux cas, n'est pas applicable quand la vitesse de ligne U_f est trop faible, que la distance d'étirage est importante ou que l'épaisseur de l'entrefer (e_0) est faible.

Il est intéressant de récapituler les mesures de température rapportées dans la littérature en reliant les écarts de température mesurés à un paramètre évaluant le degré d'anisothermie du procédé (t_h). Ce paramètre $t_h = t_s/t_p$ correspond au rapport entre le temps de séjour (t_s) du film dans l'air et le temps de pénétration de la chaleur (t_p). Le temps de séjour peut se définir comme le temps passé dans l'air gap (distance d'étirage):

$$t_s = \frac{X}{U_m} \text{ avec } U_m = \frac{U_0 + U_f}{2} \text{ la vitesse moyenne du film lors de l'étirage} \quad (\text{Eq.1.2})$$

Le temps de pénétration de la chaleur correspond au temps nécessaire pour que le flux thermique imposé à la surface du film se fasse sentir au centre du film :

$$t_p = \frac{e_m^2}{a} \text{ avec } e_m = \frac{e_0}{2} \left(1 + \frac{1}{Dr} \right) \text{ l'épaisseur moyenne du film} \quad (\text{Eq.1.3})$$

Avec a la diffusivité du polymère et Dr le taux d'étirage.

Pour simplifier, plus ce rapport t_h est élevé, plus le refroidissement est important (voir tableau 1.2).

Auteurs	Kase [4]	Barq [5]	Silagy [2]	Acierno [6]		Lamberti [10]
Polymère	PP	PET	PE	PET	PP	PP
Epaisseur initiale (mm)	1	1,3	1	0,3		0,3
Vitesse initiale (cm/s)	1	5,8	1,1	0,4		0,33
Distance d'étirage (cm)	95	18,3	13,3	15		45
Taux d'étirage D_r	33	7		20		31
T (°C) d'extrusion	215	280	210	280	240	200
Écart de température (°C)	95	10	15-25	170	170	> 100 cristallisation
Valeur de t_h	9,6	0,7	2,7	65,7		158,8

Tableau 1.2 Données expérimentales sur le refroidissement des films lors de l'étirage.
Lien entre le degré d'anisothermie t_h et le refroidissement au cours de l'étirage [9]

La mesure du champ de température est souvent difficile, principalement à cause de l'espace réduit autour des extrudeuses. Classiquement, les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple de contact ou d'un pyromètre infrarouge. Certains auteurs utilisent une caméra infrarouge, pour mesurer les températures en 2D [2, 6, 10]. L'étude récente d'Acierno et al. [6] a permis de mettre en évidence l'effet de l'os de chien sur le champ de température, les températures « surfaciques » étant plus élevées au bord des films compte tenu des surépaisseurs (Figs.1.6 (A) et (B)). Les mêmes remarques sur les défauts géométriques (rhéologie, conditions opératoires) s'appliquent alors aux écarts entre les températures mesurées au centre et sur les bords. Par exemple, ces écarts de température augmentent en extrudant un polymère moins visqueux (cas du PET), à cause d'un profil d'os de chien plus marqué.

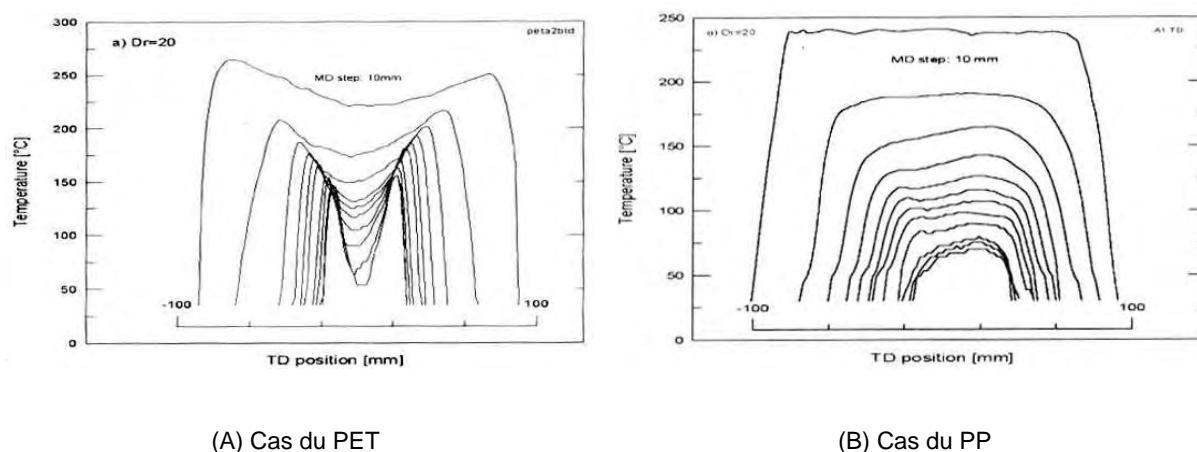


Fig. 1.6 Evolution du profil de température dans la direction transverse, au cours de l'étirage pour le PET (A) et le PP (B) [6]

En conclusion, la prise en compte de la thermique est importante, notamment lorsque les vitesses de ligne sont faibles. De plus, l'extrusion de films de faible épaisseur, ou l'usage de lames d'air pour stabiliser le procédé peut accentuer le caractère non-isotherme de l'étape d'étirage. Si le refroidissement est fortement accentué, le film extrudé peut même cristalliser dans l'air. Par exemple, en faisant varier le taux d'étirage à faibles températures, Lamberti et al. [10] remarquent des effets parfois différents de ceux décrits dans la littérature (cf. Tableau 1.1). Ceci est dû à la cristallisation du film polymère dans l'air-gap. Notamment, ils constatent qu'une diminution des vitesses d'extrusion à taux d'étirage constant (De plus faible) permet d'obtenir des films plus larges alors qu'un accroissement des vitesses des rouleaux (Dr élevé) s'accompagne d'une réduction de la largeur du film.

1.2.1.3 Modélisation thermomécanique de l'étape d'étirage

Les deux premiers paragraphes ont révélé la complexité du comportement du film lors de l'étape d'étirage. Pour modéliser cette étape correctement, il faut tenir compte à la fois du comportement rhéologique du polymère et du caractère anisotherme du procédé. L'objectif de la modélisation est de comprendre l'impact des paramètres du procédé, de la thermique et de la rhéologie sur les défauts

géométriques et les instabilités [2, 13, 14]. D'un point de vue pratique, le procédé peut être optimisé plus rapidement, notamment en choisissant les bonnes conditions opératoires par simulation pour diminuer les défauts géométriques.

Dans ce paragraphe, nous présenterons rapidement les différents modèles de cast film, en expliquant leurs avantages et leurs limites. Pour plus de détails, on se reportera à la très bonne revue bibliographique réalisée par Silagy [2]. La première description mathématique du procédé d'extrusion de film à plat a été effectuée par Pearson et al. [15], travaux ensuite repris par Sargent et al [16-17]. Ces deux auteurs considèrent le polymère comme newtonien, le procédé comme isotherme et les différentes variables (épaisseur, largeur...) sont exprimées en fonction de la distance d'étirage. Par la suite, ce modèle a été amélioré en introduisant des hypothèses moins restrictives :

- loi rhéologique plus réaliste comme des lois viscoélastiques [1,13],
- prise en compte de la thermique dans le cas d'un comportement newtonien [18-19] puis viscoélastique [20-21].

Cependant, ces modèles 1D ne permettent pas de prédire les phénomènes d'os de chien. De nombreux auteurs ont alors développé des modèles 2D plus réalistes, d'abord dans le cas newtonien [22] puis dans le cas viscoélastique [13,23]. Ces modèles ont été ensuite améliorés en introduisant un couplage thermique (Smith et Stolle [24-25] et Sollogoub [9]) afin de simuler des conditions de procédé très anisothermes. Un modèle 3D a été aussi développé par Sakaki et al. [26], mais malheureusement il ne tient pas compte du couplage thermique.

Ces nombreuses études mettent en lumière trois difficultés :

- quelle loi de comportement choisir pour décrire au mieux le comportement rhéologique du polymère,
- quelles hypothèses introduire pour simplifier l'équation de la chaleur,
- quelles conditions aux limites choisir.

Lois de comportement :

Le développement d'un modèle 2D plus réaliste passe par le traitement des problèmes de convergence et le choix d'une loi viscoélastique adaptée. L'étude de Debbaut et al. [23] illustre parfaitement ce problème : en comparant trois types de lois de comportement (newtonien, Maxwell et Giesekus), ils mettent en évidence l'effet du nombre de Weissenberg ($We = DeDr = \tau \frac{U_f}{X}$) sur le profil d'épaisseur le long de la distance d'étirage (Figs.1.7).

Plus le caractère viscoélastique est prononcé (We élevé), plus l'effet d'« os de chien » se concentre sur les bords (Fig.1.7 (A)). De même, selon le type de loi utilisée, le profil d'épaisseur est différent. A fort taux d'étirage, une loi de type Giesekus prévoit un rétrécissement latéral plus important qu'une loi

de Maxwell alors que le profil du film calculé à partir des deux modèles est identique pour un faible taux d'étirage (Fig.1.7 (B)).

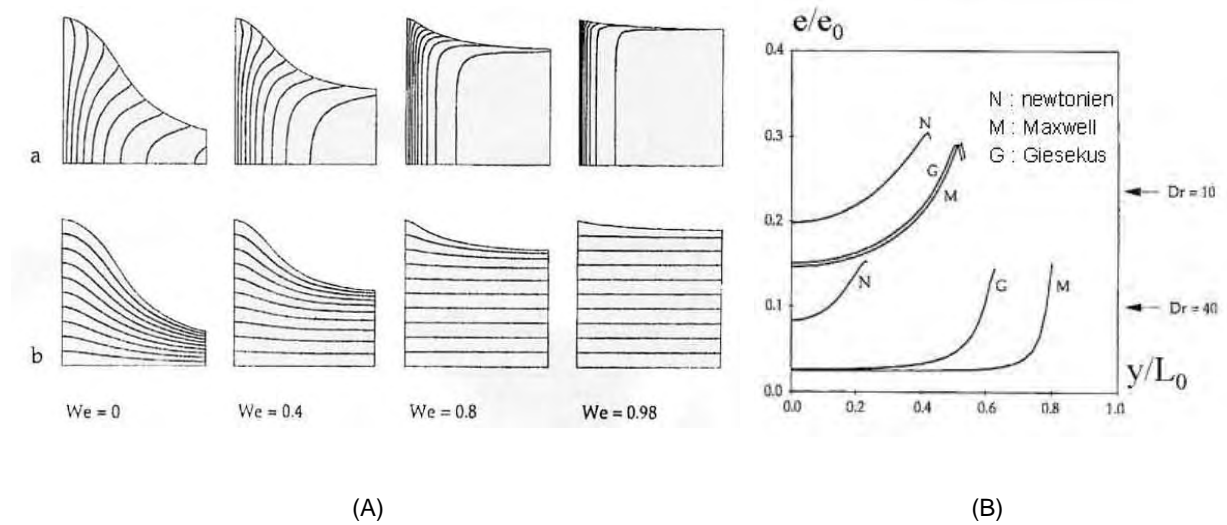


Fig.1.7 (A)- Profils d'épaisseur (a) et d'écoulement (b) pour différents nombres de Weissenberg [23]
(B)- Profils d'épaisseur finale pour différentes lois de comportement et deux taux d'étirage

Hypothèses thermiques :

Lorsque le modèle tient compte du couplage thermique, plusieurs hypothèses simplificatrices peuvent être considérées :

- La température varie seulement dans la direction d'étirage (1D). Cette hypothèse très restrictive est utilisée dans la plupart des modèles [6, 10, 20, 21].
- La température est supposée constante dans la largeur du film mais varie dans l'épaisseur et le long de la distance d'étirage [18, 19, 27]. Ce type d'hypothèse est utile lorsque l'épaisseur du film est importante et lorsqu'on souhaite connaître le champ de température avant le refroidissement sur un rouleau thermostaté.
- Présumée constante dans l'épaisseur du film, la température évolue le long de la distance d'étirage et selon la largeur du film [9, 24-25].

Comme l'ont démontré Acierno et al. [6], la dernière hypothèse reste la plus réaliste : ils constatent en effet un désaccord important entre les mesures expérimentales et les résultats numériques issus d'un modèle 1D thermique. Cette différence est imputable, selon eux, à une inhomogénéité importante de l'épaisseur du film, qui explique la température plus élevée sur les bords (Fig.1.8).

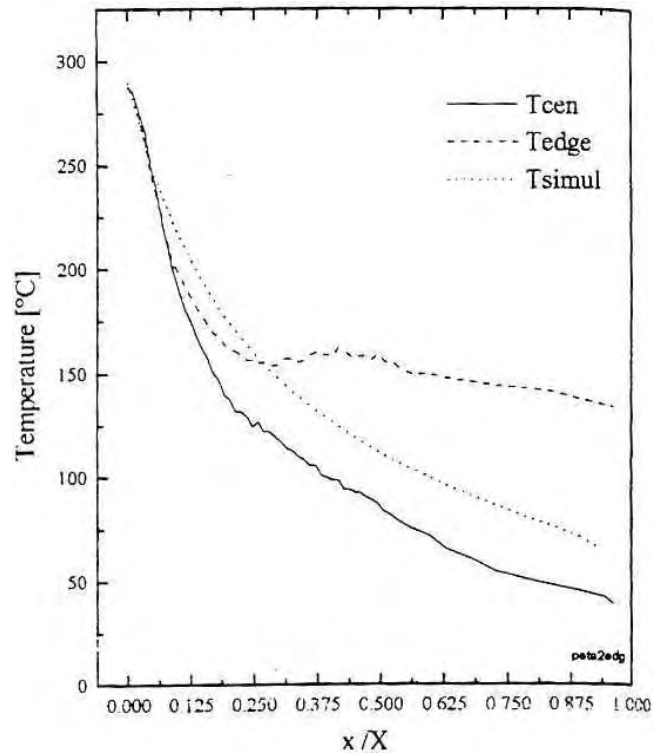


Fig.1.8 Comparaison de la température calculée et des températures mesurées au centre et sur les bords du film [6]

Conditions aux limites

Lorsqu'on introduit la thermique dans les modèles d'étirage 1D ou 2D, la principale difficulté est de fixer des conditions aux limites réalistes, et notamment le coefficient de transfert thermique qui quantifie les échanges de chaleur entre le film et l'environnement extérieur (air). Tous les auteurs s'accordent à dire que les échanges dans l'air se font par convection et rayonnement. Sachant que ces deux phénomènes sont indépendants l'un de l'autre, il est possible de calculer le coefficient de transfert thermique global (h_t) en sommant les deux composantes (par exemple Agassant et al. [28]):

$$h_t = h_c + h_r \quad \text{avec } h_c \text{ et } h_r \text{ les coefficients de transfert thermique par convection et rayonnement} \quad (\text{Eq.1.4})$$

Pour les échanges thermiques par convection, un débat subsiste sur l'importance respective de la convection libre ou forcée. Certains auteurs considèrent même que les deux phénomènes coexistent et se juxtaposent [18, 29]. Néanmoins, ils utilisent tous la même méthode, en assimilant le film polymère à une plaque. Ils calculent alors le coefficient d'échange à partir des lois empiriques proposées pour décrire les phénomènes de convection autour d'une plaque. Ces lois relient un nombre de Nusselt à d'autres nombres adimensionnels dépendant des propriétés du fluide. Le coefficient d'échange par convection est défini par l'expression :

$$h_c = \frac{k_{\text{air}} \text{Nu}}{X} \quad (\text{Eq.1.5})$$

où k_{air} est la conductivité thermique de l'air et X la dimension caractéristique de la plaque.

Si l'on considère la convection comme forcée, l'expression du coefficient de transfert prend la forme suivante :

$$h_c = 0,66 \cdot k_{\text{air}} \text{Pr}^{1/3} (\text{Re})^{1/2} \quad (\text{Eq.1.6})$$

avec Pr le nombre de Prandtl et Re le nombre de Reynolds de l'écoulement de l'air.

Si l'on considère maintenant la convection comme libre, le nombre de Nusselt s'écrit:

$$\begin{cases} 10^4 < R_a < 10^9 \Rightarrow \text{Nu} = 0,59 \cdot \frac{k_{\text{air}}}{X} R_a^{1/4} \\ 10^9 < R_a < 10^{12} \Rightarrow \text{Nu} = 0,13 \cdot \frac{k_{\text{air}}}{X} R_a^{1/3} \end{cases} \quad \text{avec } R_a = \frac{\rho g \alpha \Delta T X^3}{\eta \cdot a} \quad (\text{Eq.1.7})$$

avec g l'accélération de la pesanteur, a la diffusivité thermique, α le coefficient de dilatation, ρ la masse volumique, η la viscosité du fluide, $\Delta T = (T_s - T_\infty)$ et R_a le nombre de Rayleigh.

Dans le cas du rayonnement, on montre que le coefficient s'écrit, pour un milieu non transparent :

$$h_r = \sigma \varepsilon \frac{T_s^4 - T_\infty^4}{T_s - T_\infty} \quad (\text{Eq.1.8})$$

où T_s est la température de surface du film, T_∞ la température de l'air, σ la constante de Stefan-Boltzmann et ε l'émissivité du polymère. En toute rigueur l'émissivité n'est pas constante sur le trajet du film mais il est très courant de considérer une valeur moyenne.

Compte tenu de l'ensemble de ces équations, le coefficient de transfert est donc différent en tout point lors de l'étirage dans l'air. Cependant, dans la quasi-totalité des études, les coefficients sont supposés constants et sont calculés pour une température de l'air moyenne sur le trajet. La plupart des auteurs obtiennent des valeurs comprises entre 10 et 30 W/m²K. Parfois, les coefficients de transfert thermique sont considérés comme non uniformes, par exemple pour décrire leur variation le long de la distance d'étirage [10, 18] ou pour simuler l'effet d'un jet d'air latéral [9].

Couplage thermomécanique

Dans la plupart des études, le couplage thermomécanique se fait par l'intermédiaire d'une loi d'Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{Eq.1.9})$$

où η_0 est la viscosité de référence, E l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, et T_0 la température de référence.

Cependant, dans certaines conditions critiques (grandes distances d'étirage), la viscosité peut brutalement augmenter lorsqu'on s'approche de la température de solidification. Par exemple,

Lamberti et al. [10] utilisent une loi de viscosité modifiée [30] pour simuler des essais où le film cristallise avant le rouleau de refroidissement:

$$\eta(X_c) = \eta(X_c = 0) \left[1 + f \cdot \exp\left(-\frac{h}{X_c^m}\right) \right] \quad (\text{Eq.1.10})$$

où X_c est le taux de cristallinité et f, h, m des paramètres ajustables.

1.2.1.4 Conclusions

Un grand nombre de modèles sont proposés dans la littérature. Ils reproduisent plus ou moins bien les expériences, en fonction du comportement rhéologique des polymères (newtonien, viscoélastique...) et du caractère anisotherme du procédé (Figs.1.9). Les causes de ces écarts sont nombreuses:

- Dans un premier temps, on peut invoquer la difficulté de fixer des conditions aux limites réalistes. En effet, il n'est pas toujours aisé de calculer le coefficient de transfert thermique h ou de mesurer la température initiale en sortie de filière. Une autre difficulté est de connaître la distribution d'épaisseur en sortie de filière : cette épaisseur, la plupart du temps, n'est pas homogène car l'entrefer est ajustée sur la largeur de la filière afin de minimiser les défauts géométriques.

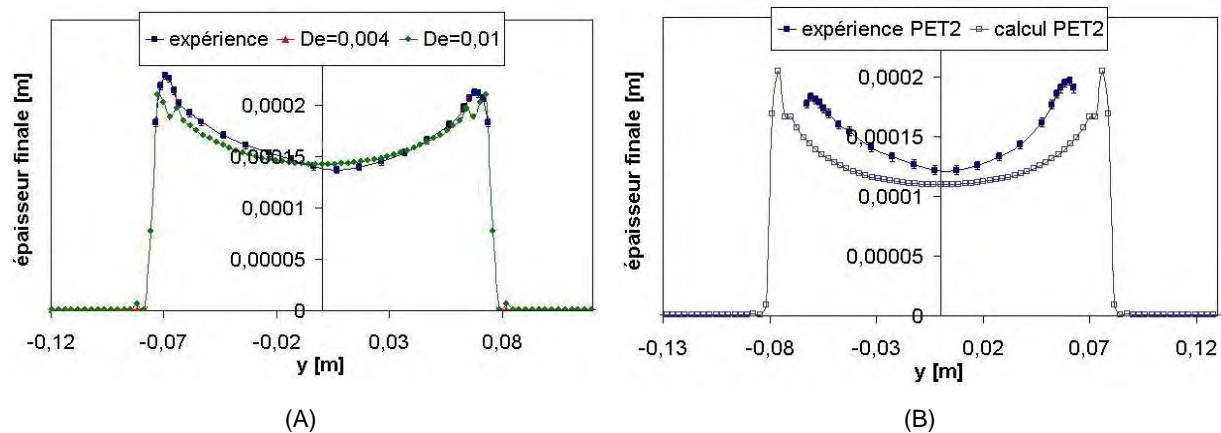


Fig.1.9 Profil d'épaisseur finale dans le cas du PP (A) et du PET (B) [9]

- Dans un deuxième temps, les différences observées peuvent être imputées au choix du modèle, et plus particulièrement au choix de la loi rhéologique pour décrire le comportement du polymère (Fig. 1.7).
- Enfin, les modèles plus élaborés nécessitent de connaître parfaitement les valeurs des paramètres rhéologiques comme les temps de relaxation. Or, dans certains cas (polymères ramifiés par exemple), ces paramètres sont fortement modifiés lors de l'écoulement dans l'extrudeuse à cause de l'orientation des macromolécules et de la dégradation du polymère. Bourrigaud [30] l'a parfaitement illustré dans son étude sur le procédé d'extrusion couchage.

En étudiant la modification sous écoulement des propriétés rhéologiques de divers polyéthylènes basse densité, il a démontré que la modification de ces propriétés était liée au phénomène de réenchevêtrement-désenchevêtrement des chaînes étirées. Ainsi, l'aptitude à la mise en forme des polymères est liée non seulement aux propriétés rhéologiques initiales du polymère (structure moléculaire) mais aussi à l'écoulement dans la vis (configuration de la vis, vitesse de rotation).

Pour conclure, les modèles 2D permettent de simuler les phénomènes observés (neck-in et os de chien) mais en raison du nombre de données expérimentales à introduire, il est souvent difficile de retranscrire parfaitement les expériences. En fonction du degré d'information souhaité, des modèles plus simples peuvent suffire, comme cela sera démontré dans les paragraphes suivants.

1.2.2 Choix des modèles

Nous avons choisi délibérément de développer un modèle global pour simuler à la fois l'étape d'étirage et l'étape de refroidissement. Or, pendant l'étape de refroidissement, les gradients thermiques dans l'épaisseur sont extrêmement importants (voir paragraphe 1.3), ce qui nécessite un modèle 2D. Pour simplifier les calculs, nous avons alors utilisé un modèle 1D pour décrire la mécanique de l'étirage mais résolu l'équation de la chaleur en 2D (épaisseur du film et direction d'extrusion), dans le but de disposer de conditions initiales pertinentes pour l'étape suivante (couchage). Afin de savoir si le choix d'un modèle 1D est suffisant pour décrire nos expériences, nous l'avons confronté à un modèle mécanique 2D (largeur et direction d'extrusion) qui décrit plus fidèlement la géométrie finale du film.

1.2.2.1 Modèle 1D newtonien non-isotherme

Le modèle d'étirage 1D utilisé est celui développé par Cotto et al. [19] et Duffo et al. [27] (THERM). Dans ce modèle, le phénomène d'os de chien est négligé et la section du film est supposée rectangulaire le long de la distance d'étirage.

Analyse mécanique :

Dans le système de coordonnées choisi (Fig.1.1), la vitesse peut s'écrire :

$$\vec{V} \begin{vmatrix} U(x) \\ V(x,y) \\ W(x,z) \end{vmatrix} \quad (\text{Eq.1.11})$$

Les forces de masse, d'inertie, de tension superficielle et de frottement dans l'air sont négligées. Le polymère est considéré comme newtonien (voir discussion chapitre 2.1). Les équations de la mécanique s'écrivent alors de la manière suivante :

- La force d'étirage est constante $F_0 = e(x).2L(x).\sigma_{xx}(x)$ (Eq.1.12)

- Conservation du débit volumique $q = e(x).2L(x).U(x)$ (Eq.1.13)

- Equation constitutive $\sigma_{xx} = 2\eta\left(\frac{2U'}{U} + \frac{L'}{L}\right)$ avec $U' = \frac{dU}{dx}$ et $L' = \frac{dL}{dx}$ (Eq.1.14)

Nous disposons des conditions aux limites suivantes: l'entrefer de la filière e_0 , la largeur de la filière $2L_0$, la vitesse d'extrusion U_0 et la vitesse d'enroulement du film U_f .

Analyse thermique :

En négligeant les échanges de chaleur par conduction dans la direction d'étirage (valeur élevée du nombre de Peclet) et les phénomènes de dissipation visqueuse (faible valeur du nombre de Brinkman), l'équation de la chaleur s'écrit :

$$U(x)\frac{\partial T(x,z)}{\partial x} = a\frac{\partial^2 T(x,z)}{\partial z^2} \text{ avec } a \text{ la diffusivité thermique du polymère.} \quad (\text{Eq.1.15})$$

Le champ de température initial en sortie de filière est supposé constant $T(0,z)=T_0$. Les surfaces du film sont refroidies dans l'air par convection et rayonnement. En considérant un coefficient de transfert thermique constant, les conditions aux limites à la surface du film $T(x,z=\pm e(x)/2)$ s'écrivent :

$$-k\frac{\partial T(x,e(x)/2)}{\partial n} = h_t(T_s - T_{\text{air}}) \quad (\text{Eq.1.16})$$

où T_{air} et T_s correspondent respectivement à la température de l'air environnant et à la température de surface du film, h_t est le coefficient de transfert thermique total (cf. paragraphe 1.1.2.3) et n la normale à la surface.

Le couplage thermomécanique se fait à l'aide d'une loi d'Arrhénius :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{\tilde{T}} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (\text{Eq.1.17})$$

où η_0 est la viscosité à la température de référence T_0 , et \tilde{T} la température moyenne dans l'épaisseur du film.

L'ensemble des Eqs.1.11 à 1.17 est résolu par une méthode de différences finies explicite. Un calcul itératif de la force d'étirage est effectué tant que la vitesse finale calculée à la fin de l'étirage n'est pas égale à la vitesse d'enroulement du film U_f .

1.2.2.2 Modèle 2D newtonien non-isotherme

Nous avons utilisé le modèle 2D newtonien initialement développé par Silagy [2] puis repris pour des conditions anisothermes par Sollogoub [9]. Sans entrer dans les détails de calcul, ce modèle permet, en utilisant la méthode des éléments finis et un algorithme du point fixe, de calculer le champ de température $T(x,y)$ et la géométrie du film ($L(x)$ et $e(x,y)$).

A part une description plus réaliste de la géométrie du film (prise en compte de l'effet d'«os de chien»), le modèle 2D diffère aussi du modèle 1D pour le calcul de la température (Fig. 1.10).

<u>Thermique Modèle 1D</u>	<u>Thermique Modèle 2D</u>
<p><i>Champs de vitesse et de température</i></p> $\vec{V} \begin{cases} U(x) \\ V(x, y) \text{ et } T(x, y, z) \equiv T(x, z) \\ W(x, z) \end{cases}$	<p><i>Champs de vitesse et de température</i></p> $\vec{V} \begin{cases} \tilde{U}(x, y) \\ \tilde{V}(x, y) \\ \tilde{W}(x, y, z) = -z \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial x} + \frac{\partial \tilde{V}}{\partial y} \right) \end{cases} \quad \text{et} \quad T(x, y, z) \equiv \tilde{T}(x, y)$
<p><u>Equation thermique simplifiée</u></p> $U(x) \frac{\partial T(x, z)}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T(x, z)}{\partial z^2}$ <p>et</p> $-k \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} \bigg _{z=\pm \frac{e}{2}} = h_t (T_s - T_{\text{air}})$ <p>avec T_s la température en surface</p>	<p><u>Equation thermique simplifiée</u></p> $\rho C_e \left(\tilde{U} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} + \tilde{V} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right) = -2h [\tilde{T}_p - T_{\text{air}}]$ <p>avec $\tilde{T}_p(x, y)$ la température à l'interface</p>

Fig.1.10 Présentation de l'équation simplifiée
de la thermique pour les modèles thermomécaniques 1D et 2D

1.2.3 Confrontation avec les expériences

Le principal objectif de la modélisation de l'étape d'étirage est de connaître la température du film polymère avant l'étape de couchage, température qui n'est pas accessible par l'expérience en raison de la faible distance entre la filière et le rouleau de refroidissement (< à 10 cm).

Lors de l'étirage des films, les seules données mesurables sont :

- l'épaisseur des films couchés sur la feuille d'aluminium (mesurée au palmer) et la largeur,
- la température du film juste après la sortie de filière (environ deux centimètres) mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge.

Les différents essais sont récapitulés dans l'Annexe 1. Nous avons choisi ici de présenter trois essais types dont les caractéristiques et les résultats sont rappelés tableau 1.3.

1.2.3.1 Prédiction de la géométrie finale du film

La variation de température au cours de l'étirage dépend principalement de la diminution d'épaisseur. Il est donc nécessaire de calculer avec précision la géométrie finale du film, et principalement son épaisseur finale. En fonction du type de modèle, les champs d'épaisseur calculés sont différents:

- le modèle 1D considère que l'épaisseur est constante sur la largeur. Le champ d'épaisseur calculé est alors $e(x)$;
- le modèle 2D prend en compte le phénomène d'os de chien. Le champ d'épaisseur calculé est alors $e(x,y)$.

Compte tenu de ces spécificités, il est nécessaire d'ajuster la vitesse d'extrusion U_0 dans le cas du modèle 1D (Tableau 1.3), afin d'avoir une épaisseur finale au centre du film comparable aux expériences (environ 80 μm), et de calculer le champ de température associé. La figure 1.11 illustre cet ajustement dans le cas d'un essai réalisé à 25 m/min. Il s'avère que l'épaisseur finale calculée est trop importante par rapport aux expériences si l'on prend, comme condition aux limites, la vitesse d'extrusion réelle.

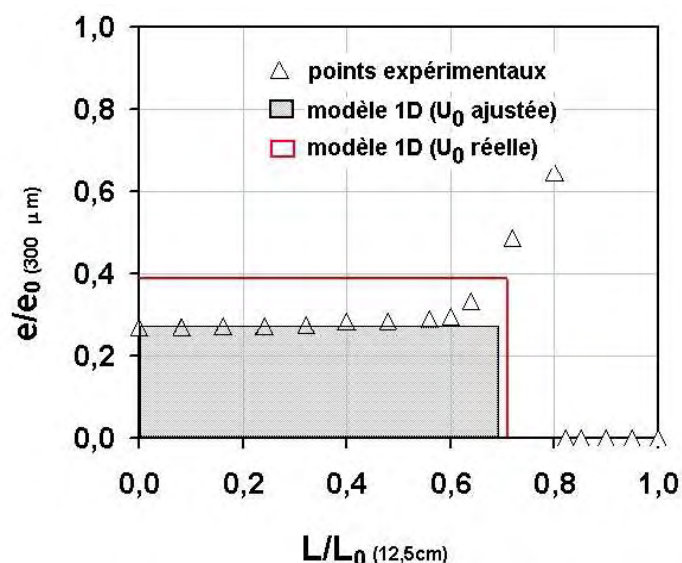


Fig. 1.11 Comparaison des géométries du film mesurées expérimentalement et calculées à partir du modèle 1D en ajustant la vitesse d'extrusion. Cas d'un essai à 25 m/min

	Vitesse d'enroulement (U_f)								
	5 m/min			25 m/min			40 m/min		
	modèle newtonien 1D	modèle newtonien 2D	expérience	modèle newtonien 1D	modèle newtonien 2D	expérience	modèle newtonien 1D	modèle newtonien 2D	expérience
Vitesse U_0 (m/s)	0,016	0,020	0,02	0,081	0,11	0,11	0,128	0,16	0,162
Température de la filière T_{ext} (°C)	292	292	/	289	289	/	287	287	/
Largeur finale $2 \cdot L_f$ (cm)	18,1	20	19,5	18,5	20	19,5	18	20,2	19,5
épaisseur finale au centre e_f (μm)	78	77,7	78,0	80,9	82,1	81,0	75,7	75,7	76,0
température du film $T_{(2cm)}$ (°C)	266	272	266	282	285	282	282	284	282
Température finale T_f (°C)	231	240	/	275	278	/	278	280	/

Tableau 1.3 Caractéristiques des trois essais types simulés.

Comparaison entre les géométries et les températures finales simulées et mesurées

Dans le cas du modèle 1D, cet ajustement a été effectué pour chaque vitesse d'étirage (Tableau 1.3). Au contraire, en utilisant le modèle 2D, la géométrie finale calculée est très proche des mesures expérimentales (Fig.1.12) si on prend la vitesse d'extrusion expérimentale comme donnée initiale. Cependant, l'effet d'os de chien semble plus prononcé dans le cas des expériences. En effet, la géométrie du film peut être légèrement modifiée après l'étirage en raison du passage dans le laminoir (étape de couchage) (Fig.1.13). Une autre explication est la non prise en compte de la viscoélasticité.

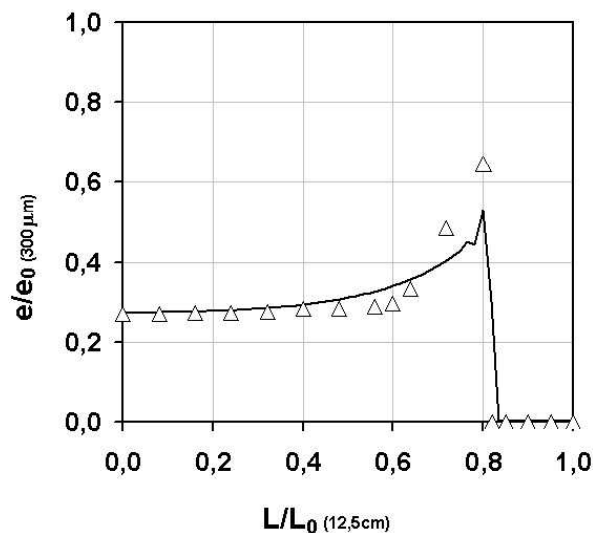


Fig.1.12 Comparaison entre la géométrie finale du film (Δ) et la géométrie calculée (—) lors d'un essai à 25m/min



Fig.1.13 Profil final d'épaisseur dans le cas du cast film et de l'extrusion couchage

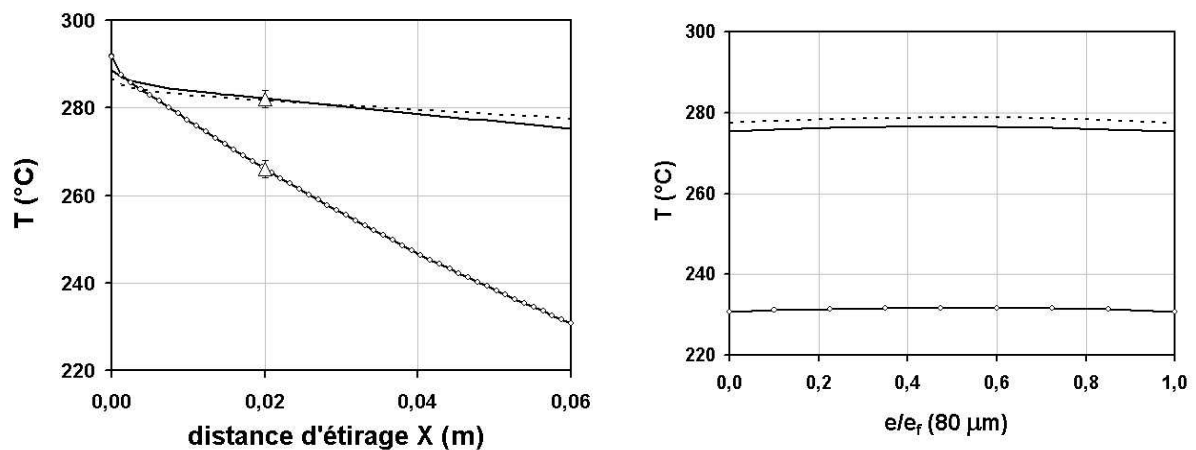
Malgré tout, les résultats numériques sont proches des résultats expérimentaux quel que soit le type de modèle (1D en ajustant la vitesse d'extrusion ou 2D).

1.2.3.2 Evaluation du champ de température après étirage

Lors du procédé d'extrusion couchage, la température de la filière est fixée. Cependant, cette température ne correspond pas à la température réelle du polymère fondu, compte tenu de la chaleur dissipée lors du cisaillement. Ne connaissant pas cette température, elle est alors ajustée pour retrouver les températures mesurées à deux centimètres de la filière.

Sur la Figure 1.14 (A), nous avons reporté les températures calculées de la surface du film polymère (modèle 1D THERM), en fonction de la distance d'étirage, pour les trois types d'essai, issus des simulations 1D. La température du film chute d'environ 60°C dans les cas des vitesses les plus faibles (5m/min). Malgré cette baisse importante, le polymère ne cristallise pas avant le contact avec les rouleaux de refroidissement car la température d'extrusion est élevée (280-290°C). La différence entre les températures calculées à partir des modèles 1D et 2D (voir tableau 1.3) est due aux hypothèses thermiques qui diffèrent selon les modèles.

Néanmoins, cette différence a peu d'incidence sur les résultats, compte tenu du très fort refroidissement de la structure dans la deuxième étape. De même, le calcul de la température dans l'épaisseur du film n'est pas forcément nécessaire car les gradients thermiques calculés restent faibles (Fig.1.14 (B)). Ce champ $T(X,z)$ sera utilisé comme condition initiale pour simuler la deuxième étape.



(A) Evolution de la température de surface en fonction de la distance d'étirage

(B) Champ de température final dans l'épaisseur

Fig. 1.14 Champ de température calculé pour les trois conditions de procédé :

(—○—) $U_f = 5$ m/min, (—) $U_f = 25$ m/min, (---) $U_f = 40$ m/min,
(\triangle) température mesurée à 2cm de la sortie de la filière

1.2.4 Conclusion

Alors que le modèle 2D newtonien prédit correctement la géométrie du film sans ajustement, le modèle 1D nous fournit une largeur finale du film et une épaisseur au centre cohérentes avec le modèle 2D, à condition d'ajuster la vitesse d'extrusion. De même, les évolutions de température sont correctes à condition d'ajuster le coefficient de transfert thermique.

Une description 1D pour la thermique serait suffisante, mais le même modèle est utilisé pour simuler l'étape de couchage ultérieure. Il est alors nécessaire de connaître le champ de température final après l'étape d'étirage, qui est introduit comme condition initiale de l'étape de refroidissement.

1.3 Simulation de l'étape de refroidissement

Pour simuler le refroidissement de la structure, seule la résolution de l'équation de la chaleur est nécessaire. A première vue, le calcul du refroidissement pourrait être assimilé au refroidissement d'une plaque (structure multicouches) dans un milieu environnant, dont la solution analytique est connue.

Cependant, il s'avère que cette modélisation est beaucoup plus complexe, essentiellement pour trois raisons :

- la structure multicouches est composée de deux matériaux, le polypropylène et l'aluminium, qui ont des propriétés thermiques très différentes (conductivité thermique, effusivité). Il faudra donc calculer précisément les échanges thermiques entre les deux matériaux. De plus, une attention particulière doit être apportée au maillage, compte tenu de la résolution des équations par une méthode de différences finies explicite (cf. paragraphe 1.3.2).
- lors du refroidissement, un dégagement de chaleur latente a lieu à cause de la cristallisation du polypropylène. Pour modéliser correctement l'histoire thermique du polymère, il est donc nécessaire d'introduire la cristallisation. Or, les cinétiques de cristallisation dépendent des vitesses de refroidissement et du passé thermomécanique (cf. paragraphe 1.3.3).
- les conditions aux limites sont extrêmement diverses le long de la ligne d'extrusion, principalement à cause de la présence de plusieurs rouleaux de refroidissement. Ainsi, la structure multicouches peut être refroidie au contact des rouleaux ou dans l'air (Fig.1.15). Un soin attentif est donc nécessaire pour tenir compte de tous les échanges thermiques lors du refroidissement de la structure (cf. paragraphe 1.3.4).

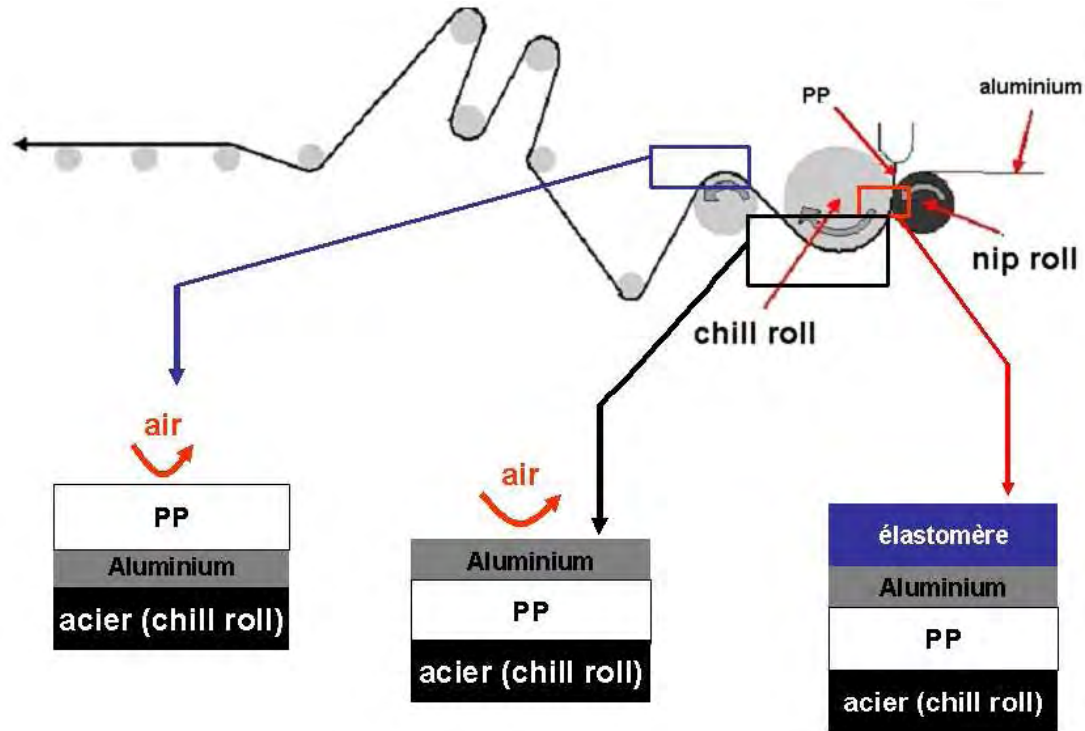


Fig.1.15 Variations des conditions aux limites le long de la ligne d'extrusion :
contact avec un rouleau de refroidissement ou contact avec l'air

1.3.1 Etude bibliographique

Après l'étape d'étirage du film dans l'air, le film est couché sur la feuille d'aluminium et la structure multicouche ainsi formée est refroidie dans l'air et sur des rouleaux (chill-rolls). Seule l'équation de la chaleur est résolue en utilisant le modèle (THERM). Un terme supplémentaire est ajouté pour prendre en compte la cristallisation. Dans le cas d'un fluide incompressible, l'équation de la chaleur devient [40]:

$$\frac{d(\rho H)}{dt} = \frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}}(\rho H) = -\text{div}(\vec{\Phi}) \quad (\text{Eq.1.18})$$

avec V la vitesse de ligne, H l'enthalpie du polymère par unité de masse, ρ la masse volumique et Φ le flux de chaleur. H peut s'exprimer à partir des équations d'état suivantes :

$$\frac{\partial(H)}{\partial T} = C_p \quad \text{et} \quad \frac{\partial(H)}{\partial \chi} = -\Delta H_F^\circ \quad (\text{Eq.1.19})$$

C_p et ΔH_F° étant respectivement la capacité calorifique massique et l'enthalpie de fusion théorique (par unité de masse du polymère), et χ le taux de cristallinité.

Le taux de cristallinité χ peut s'exprimer en fonction du taux de transformation volumique α et de l'enthalpie de cristallisation ΔH (mesurée par DSC) :

$$\chi = \alpha \cdot \chi_{\infty} \approx \alpha \frac{\Delta H}{\Delta H_F} \text{ avec } \chi_{\infty} \text{ le taux de cristallinité final} \quad (\text{Eq.1.20})$$

A partir des équations (Eq.1.19) et (Eq.1.20), l'équation Eq.1.18 devient (procédé stationnaire):

$$\rho C_p \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}}(T) = \text{div} \left(k \vec{\text{grad}}(T) \right) + \rho \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}}(\Delta H \cdot \alpha) \quad (\text{Eq.1.21})$$

1.3.1.1 Prise en compte de la cristallisation en mise en œuvre des polymères

La principale difficulté du modèle thermique est de décrire d'une manière réaliste la cristallisation du polypropylène, et de donc de trouver une loi d'évolution du taux de cristallinité du polymère ou du taux de transformation volumique. Pour en tenir compte dans la simulation des procédés (principalement en injection et en cast film), la plupart des auteurs s'inspirent des théories de cinétiques globales proposées par Avrami [33-35] et Evans [32]. Elles reposent sur des approches statistiques [32] ou sur le concept de « volume étendu » [33-35] pour décrire la cristallisation sphérolitique. Ces théories, a priori différentes, amènent finalement aux mêmes résultats, ce qui a été démontré par Piorkowska et al. [36]. Ils proposent un excellent résumé des diverses théories et de leurs applications dans des cas concrets.

La cristallisation se déroule en deux étapes : la germination et la croissance des entités morphologiques (par exemple des sphérolites en 3D). Le taux de transformation du polymère est décrit par l'équation suivante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-E(t)) \quad (\text{Eq.1.22})$$

avec E qui dépend principalement du type d'entité cristalline, du nombre initial de germes potentiels N_0 , de la fréquence d'activation q et de la vitesse de croissance des entités cristallines G.

En fonction des techniques expérimentales (cf. chapitre 2), les auteurs vont décrire la cristallisation en conditions anisothermes:

- en calculant l'évolution de E directement à partir de mesures de calorimétrie ou de dépolarisation de la lumière (intensité transmise entre polariseurs croisés) [27, 30, 40-45]. Ils décrivent l'évolution de E selon les formalismes d'Ozawa [37] ou de Nakamura [38-39] en utilisant des lois empiriques (voir le paragraphe suivant).
- En calculant l'évolution de E en fonction de N_0 , q et G dont l'évolution a été déterminée expérimentalement par microscopie optique (par exemple Koscher et al. [46] ou Smirnova et al. [47,48]).

Ces lois sont utilisées directement [27, 30, 40-46] ou sous forme différentielle [47,48]. Dans ce dernier cas, les modèles s'inspirent des travaux de Schneider et al. [49] pour introduire une loi de cristallisation dans un code « éléments finis » :

$$\begin{aligned}
 \dot{f}_3 &= 8\pi\dot{N} \\
 \dot{f}_2 &= G \cdot f_3 \text{ avec } f_2 = 8\pi R_{\text{tot}} \\
 \dot{f}_1 &= G \cdot f_2 \text{ avec } f_1 = S_{\text{tot}} \\
 \dot{f}_0 &= G \cdot f_1 \text{ avec } f_0 = V_{\text{tot}}
 \end{aligned}
 \tag{Eq.1.23}$$

où f_0 est le volume total de sphérolites, f_1 est la surface totale des sphérolites, R_{tot} est la somme des rayons des sphérolites, N est le nombre total des sphérolites et G est la vitesse de croissance des sphérolites. V_{tot} , S_{tot} , R_{tot} et N correspondent au cas fictif où les sphérolites peuvent apparaître et croître sans contrainte.

A partir de ces modèles plus adaptés pour la modélisation numérique, il est possible de calculer le nombre de germes réellement activés, leur croissance et le taux de transformation du polymère. L'avantage est de décrire la cristallisation de manière plus réaliste lors du refroidissement de pièces injectées.

Dans la suite, nous nous intéresserons aux modèles « empiriques » utilisés pour décrire la cristallisation dans le procédé de cast film. En effet, nous avons choisi de traiter les résultats expérimentaux par ces méthodes compte tenu du grand nombre de matériaux à caractériser (cf. chapitre 2).

1.3.1.2 Prise en compte de la cristallisation en cast film

Les premiers auteurs qui se sont intéressés au refroidissement en cast film, comme Cotto et al. [19] et Duffo et al. [27], ont proposé de simplifier la loi de cristallisation. En supposant que l'enthalpie de cristallisation et la température de cristallisation ne dépendent pas des conditions de refroidissement, ils calculent le taux de transformation α de la manière suivante (cf. Fig.1.16) :

$$\begin{aligned}
 \text{-pour } T_c = \frac{T_h + T_b}{2} \leq T \leq T_h : \alpha(T) &= 2 \left[\frac{T_h - T}{T_h - T_b} \right]^2 \\
 \text{-pour } T_b \leq T \leq T_c = \frac{T_h + T_b}{2} : \alpha(T) &= 1 - 2 \left[\frac{T - T_b}{T_h - T_b} \right]^2
 \end{aligned}
 \tag{Eq.1.24}$$

Avec T_h et T_b la température de début et de fin de cristallisation

Cependant, ce modèle repose sur des hypothèses extrêmement restrictives. Par la suite, d'autres modèles ont été proposés dans la littérature [10, 40, 42, 44] pour tenir compte de la cristallisation en se basant sur les théories d'Avrami et Evans.

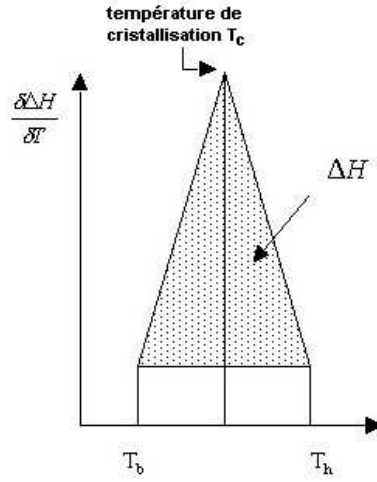


Fig.1.16 Loi simple de cristallisation- Modélisation par un triangle isocèle

En général, dans le cas d'une cristallisation anisotherme, les auteurs utilisent la loi d'Ozawa [37], qui est une extension de l'approche d'Evans [32]:

$$\alpha(T, \dot{T}) = 1 - \exp\left[-\frac{\chi(T)}{\dot{T}^n}\right] \quad (\text{Eq.1.25})$$

où \dot{T} est la vitesse linéaire de refroidissement (supposée constante), n est le coefficient d'Avrami et $\chi(T)$ une fonction dépendant de la température. Cette loi permet de traiter les résultats issus d'expériences de calorimétrie (DSC) réalisées à vitesse de refroidissement constante.

D'autres auteurs utilisent la loi de Nakamura [38-39] issue aussi des travaux d'Avrami [33-35], principalement pour modéliser la cristallisation en injection [29, 44]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t K(T)ds\right]^n \quad (\text{Eq.1.26})$$

Il est facile de démontrer, en supposant que la cristallisation est isocinétique, que cette loi est équivalente à celle proposée par Ozawa :

$$K(T) = -\frac{d\chi[T]^{1/n}}{dT} \quad (\text{Eq.1.27})$$

Ces deux lois permettent de décrire l'évolution du taux de transformation α en fonction de la température, du temps ou de la vitesse de refroidissement. Elles reposent sur la détermination des

paramètre $K(T)$ ou $\chi(T)$ à partir de données expérimentales. En fait, ces deux lois diffèrent d'un point de vue pratique, car le paramètre $K(T)$ de la loi de Nakamura est déterminé à partir de cristallisations isothermes contrairement au paramètre $\chi(T)$ déterminé à partir de cristallisations anisothermes.

Plusieurs solutions ont été proposées pour donner une expression mathématique aux deux paramètres :

- Pour le paramètre d'Ozawa, Duffo et al. [27] ont proposé d'utiliser un polynôme d'ordre 4 pour approximer $\ln[\chi(T)]$,

$$\ln[\chi(T)] = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{Eq.1.28})$$

avec A, B, C, D, E les coefficients déterminés par régression polynomiale.

Il s'avère que l'utilisation d'un polynôme de degré inférieur aboutit à des aberrations. En effet, à basses températures $\ln[\chi(T)]$ peut décroître (cf. Fig.1.17), ce qui signifie que le polymère ne cristallisera jamais. Cette « aberration physique » vient de la présence d'un maximum « factice », introduit par la régression polynomiale.

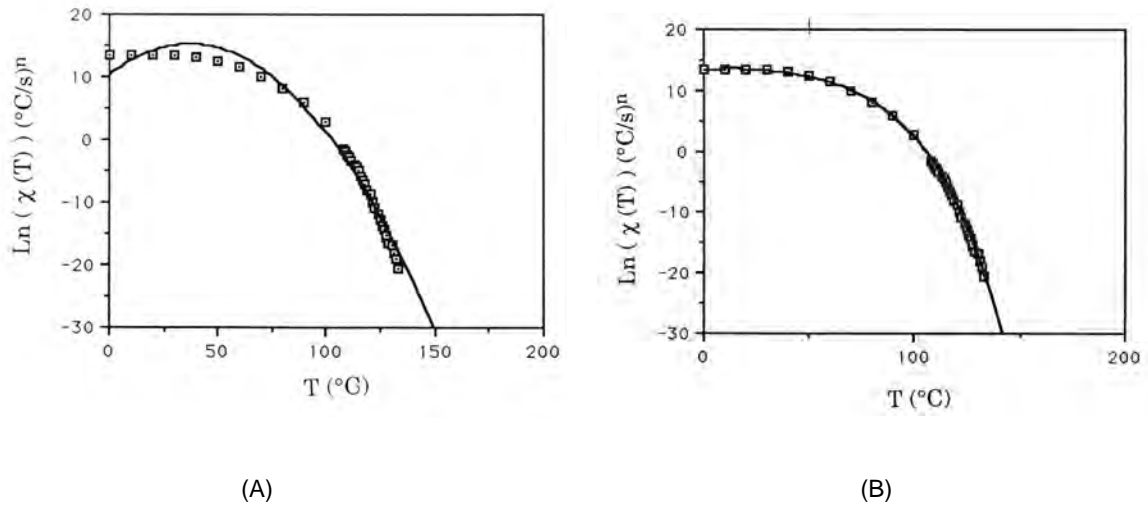


Fig. 1.17 Régression polynomiale d'ordre 2 (A) et 4 (B) de $\ln[\chi(T)]$ [27]

- Pour le paramètre $K(T)$, Titomanlio et al. [30] proposent d'approximer les résultats à l'aide de l'expression suivante :

$$K(T) = K_c \exp\left(-\frac{4 \cdot \ln[2(T - T_{\max})^2]}{D^2}\right) \text{ avec } K_c, D \text{ et } T_{\max} \text{ des constantes} \quad (\text{Eq.1.29})$$

Plus récemment, dans le cas du cast film, Lamberti et Titomanlio [44-45] ont utilisé une expression légèrement modifiée pour $K(T)$, proposée initialement par Ziabicki [50-51] :

$$K(T) = K_{th}(T) \left(1 + \dot{T} \cdot Z(T)\right)^{1/n} \quad (\text{Eq.1.30})$$

K_{th} permet d'identifier les valeurs des constantes de cinétique de cristallisation lors de très faibles refroidissements et $Z(T)$ correspond à une fonction anisotherme qui permet de tenir compte des effets de la vitesse de refroidissement sur $K(T)$. En supposant que la germination est hétérogène, K_{th} et Z peuvent s'écrire [49] :

$$K_{th}(T) = k_1 \frac{T(T_m^0 - T)}{(T_m^0)^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left[-k_2 \frac{(T_m^0)^2}{T(T_m^0 - T)}\right] \quad (\text{Eq.1.31})$$

$$Z(T) = -C_{ath} \frac{(T_m^0)^5}{T(T_m^0 - T)^5} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ et } C_{ath} = B_{ath} |\dot{T}|^{A_{ath}} \quad (\text{Eq.1.32})$$

avec k_1 , k_2 , E_a des paramètres matériaux, T_m^0 la température de fusion à l'équilibre et C_{ath} un coefficient athermique dépendant de la vitesse de refroidissement.

Ces modèles donnent des résultats très satisfaisants dans le cas de refroidissements à vitesse constante et modérée (Fig.1.18 et Fig.1.19). Néanmoins, des précautions sont à prendre lorsque ces lois sont utilisées pour simuler des essais industriels, car elles sont basées principalement sur l'exploitation des résultats obtenus par calorimétrie. Or, les vitesses de refroidissement sont de l'ordre de 50°C/min à 8000°C/min (cf. chapitre 4) dans le cas de l'extrusion couchage. L'un des défis majeurs est de calculer α pour des conditions « industrielles », impossibles à atteindre par l'expérience, les vitesses de refroidissement atteintes en DSC étant au maximum de 20 à 40°C/min (cf. chapitre 2).

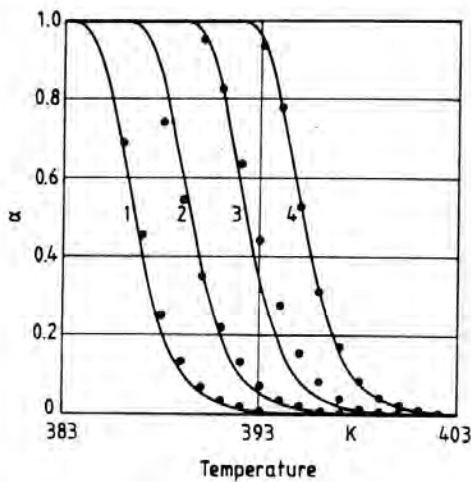


Fig.1.18 Evolution de α mesurée (●) et calculée (—) à partir de la loi d'Ozawa.

Cas d'un polypropylène [39] :

1: $\dot{T}=10$; 2: $\dot{T}=5.3$; 3: $\dot{T}=2.5$; 4: $\dot{T}=1.25$ °C/min

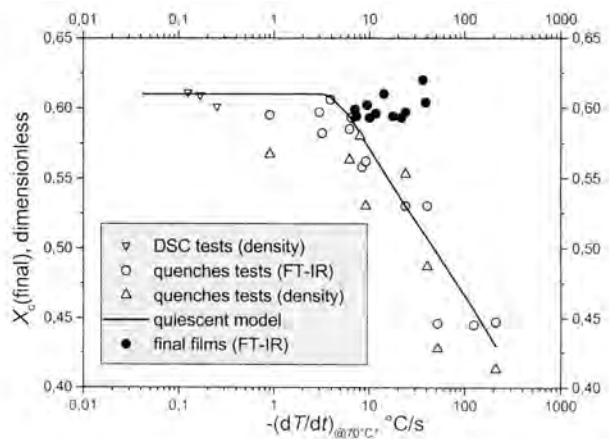


Fig.1.19 Evolution du taux cristallinité final (symboles) en fonction de \dot{T} comparée à l'évolution de X_c calculé à partir de la loi de Nakamura pour un polypropylène [44] (ligne continue)

De plus, il est difficile d'évaluer réellement la cristallinité finale car le taux de cristallinité (ou l'enthalpie de cristallisation) dépend fortement des conditions de refroidissement. Par ailleurs, ces lois ne rendent pas compte de l'hétérogénéité importante de la microstructure au sein d'un film (Fig.1.20). Celle-ci est due à la formation d'une structure transcristalline (cristallisation hétérogène sur le rouleau de refroidissement) et à la croissance privilégiée des sphérolites dans la direction du gradient thermique (formation de comètes: Zone 2 sur la Figure 1.20). Le modèle tel qu'énoncé ne prend pas en compte ces phénomènes même si des modifications de la théorie ont été proposées par Piorkowska et al. [36]. Toutefois, ces modèles sont loin d'être opérationnels dans un programme tel que THERM.

Enfin, des divergences importantes (Figs.1.22 et 1.23) sont observées par rapport aux expériences lorsque ces modèles sont appliqués directement au procédé d'extrusion de films à plat [42, 45]. La cause principale est la non prise en compte de l'effet de l'étirage sur les cinétiques de cristallisation (cf. paragraphe 1.3.1.3).

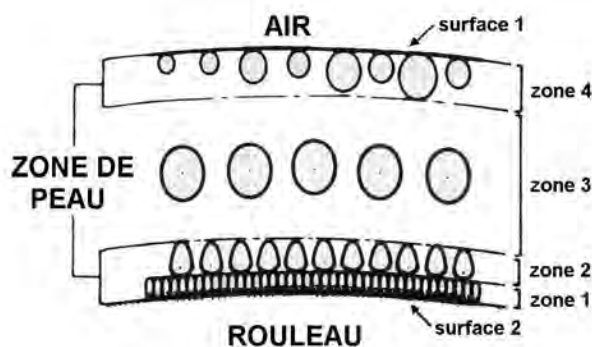


Fig.1.20 Microstructure hétérogène d'un film extrudé à plat [19]

1.3.1.3 Effet de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation

A l'état fondu ou en solution, les macromolécules flexibles se déforment et s'orientent lorsqu'elles sont soumises à un écoulement élongationnel ou de cisaillement. D'un point de vue thermodynamique, l'extension des chaînes lors d'un écoulement réduit leur entropie et augmente leur enthalpie libre. Ainsi, la barrière énergétique de formation d'un germe est abaissée et la germination apparaît à plus haute température avec une augmentation du nombre de germes. De nombreuses études ont été réalisées pour étudier la cristallisation sous écoulement. La majeure partie des travaux sur le polypropylène porte sur la cristallisation induite après un cisaillement (cf. chapitre 2). Ces études montrent que le polypropylène cristallise à plus haute température ou plus rapidement en conditions isothermes (Fig.1.21) et la taille des arrangements cristallins diminue. Par ailleurs, l'effet de l'écoulement sera plus ou moins important selon la masse molaire du polymère [42-43, 52].

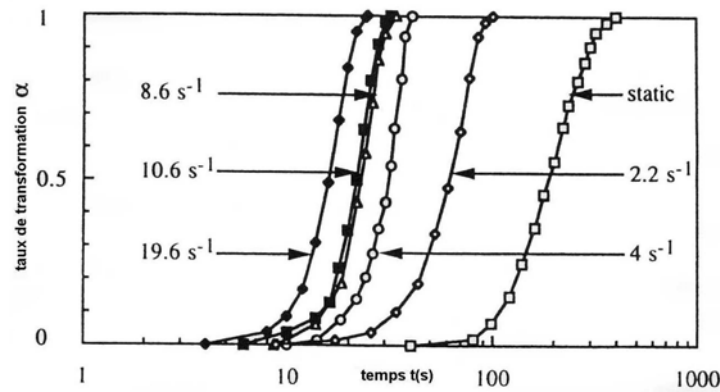


Fig.1.21 Evolution du taux de transformation α en fonction du temps et du taux de cisaillement à 125°C [42]

Plusieurs voies ont été proposées pour tenir compte de l'effet de l'écoulement sur les cinétiques globales de type Ozawa ou Nakamura. Dans le cadre du formalisme d'Ozawa (Eq.1.23), les auteurs proposent d'ajouter une fonction dépendant de l'écoulement au paramètre $\ln[\chi(T)]$, déterminée à partir de mesures de cristallisation sous cisaillement [41-43] (voir aussi chapitre 2):

$$\ln(\chi(T, \dot{\gamma})) = \ln(\chi(T))_{\text{exp}} + f(\dot{\gamma}) \quad (\text{Eq.1.33})$$

avec f une fonction dépendant du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et du matériau.

Malgré les nombreuses limitations de la loi d'Ozawa (cf. paragraphe 1.3.1.2) et l'introduction d'une loi purement phénoménologique pour tenir compte de la cristallisation après écoulement, Jay et al. [42-43] démontrent que ces lois sont efficaces pour rendre compte de la cristallisation dans le procédé d'extrusion de film à plat.

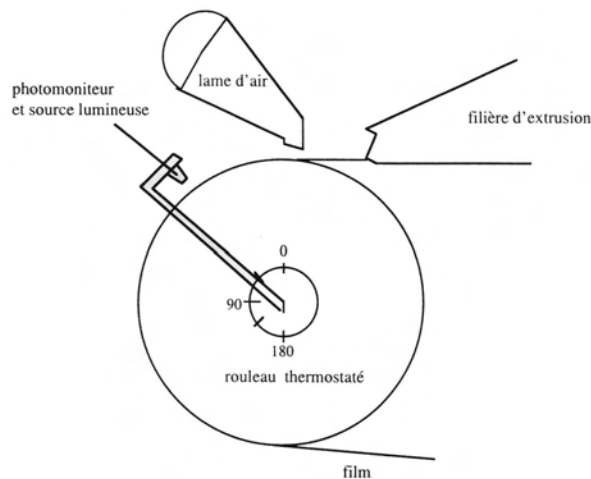


Fig.1.22 Schéma du dispositif expérimental utilisé par Jay [50]

Pour valider leurs modèles, ils utilisent un dispositif original de mesure de l'intensité de la lumière réfléchie et diffusée lors du trajet du film sur un rouleau thermostaté (Fig.1.22), un maximum d'intensité étant mesuré quand le polymère est totalement cristallisé. Les figures 1.23 montrent les

résultats pour certains essais correspondant à différents taux d'élongation. L'accord reste très satisfaisant même pour des taux d'élongation élevés (supérieur à 2 s^{-1}) (Fig.1.23 (B)).

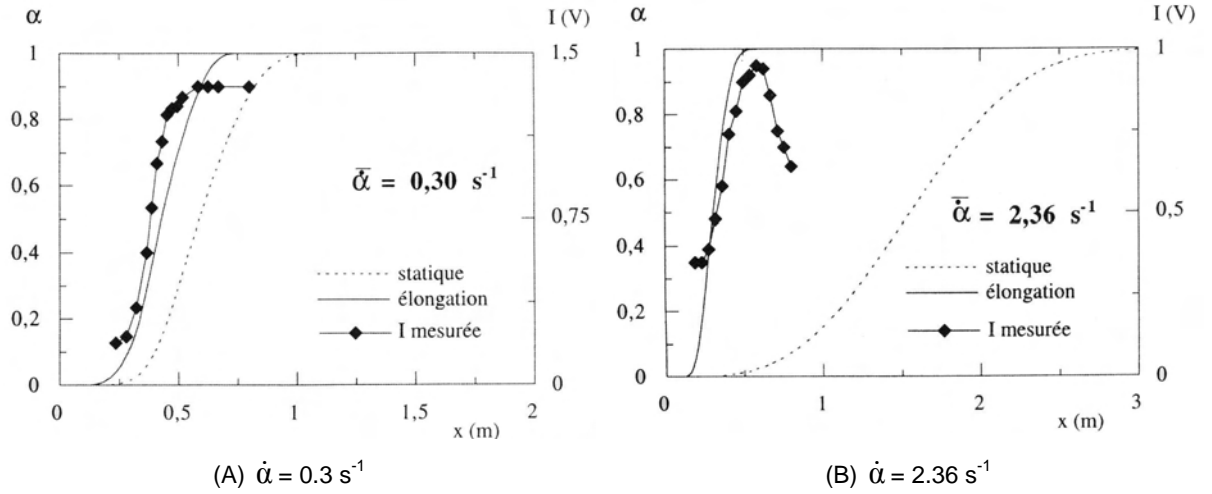


Fig.1.23 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour une même température de rouleau et différents taux d'élongation [42-43]

Dans le cadre du formalisme de Nakamura, le modèle le plus intéressant a été proposé par Lamberti et Titomanlio [44-45, 53]. Lors de leurs études sur le cast film, ils ont remarqué une différence entre les températures de cristallisation ($\alpha = 0.5$) mesurées en ligne (par un dispositif original IR monté sur une ligne d'extrusion) et celles prédites par leur modèle (voir Eq.1.31 et Eq.1.32 paragraphe 1.3.1.2). Ils attribuent cette différence de température (de l'ordre de 15°C) à l'écoulement élongationnel qui diminue l'entropie du système et décale la température de cristallisation du polymère vers les hautes températures. Afin de calculer l'évolution de la cristallinité lors de leurs essais, ils modifient alors la température d'équilibre thermodynamique pour la réintroduire dans les équations de Ziabicki (Eq.1.31 et 1.32), selon la relation suivante :

$$T_m = \frac{T_m^0}{1 - T_m^0 \frac{\Delta S^f}{\Delta H}} \quad (\text{Eq.1.34})$$

où T_m^0 est la température de fusion d'un cristal à l'équilibre en conditions statiques, et T_m la température de fusion modifiée après un écoulement.

Lamberti et Titomanlio [46] remarquent qu'une augmentation de 3.5°C de la température d'équilibre thermodynamique suffit pour décaler d'environ 15°C les températures de cristallisation (Fig.1.24). Cette augmentation correspond à une diminution d'entropie ΔS^f de $3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Pour compléter leurs travaux, ils ont utilisé un modèle de micro-rhéologie (modèle de l'altère élastique) pour calculer l'orientation moléculaire [53]. Ce modèle permet de calculer un tenseur d'orientation \underline{a} qui dépend du tenseur du gradient des vitesses et du temps de relaxation τ . L'équation d'évolution de ce tenseur est la suivante :

$$\frac{\delta a}{\delta t} = \nabla V^t + \nabla V - \frac{1}{\tau} a \quad (\text{Eq.1.35})$$

Ce tenseur vaut 0 en condition statique.

A partir de cette équation, il est possible de calculer la diminution d'entropie à partir d'un modèle développé par Kulkarni et Beris [54] et issu de la théorie classique de l'élasticité caoutchoutique de Flory [55]. Ce modèle prévoit une diminution d'entropie avec l'extension moyenne (λ) de la chaîne polymère :

$$\Delta S^f = -\frac{k}{n_m} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \text{ avec } \lambda = \sqrt{a_{xx} + 1} \quad (\text{Eq.1.36})$$

où a_{xx} est la première composante du tenseur d'orientation, k est une constante ($k=R/(2.M_m)$, R étant la constante des gaz parfaits et M_m la masse molaire d'un monomère), n_m le nombre de monomères entre deux points d'enchevêtrement. A partir de ce modèle, il est possible de simuler les expériences à condition que n_m et τ tiennent compte eux aussi de l'écoulement.

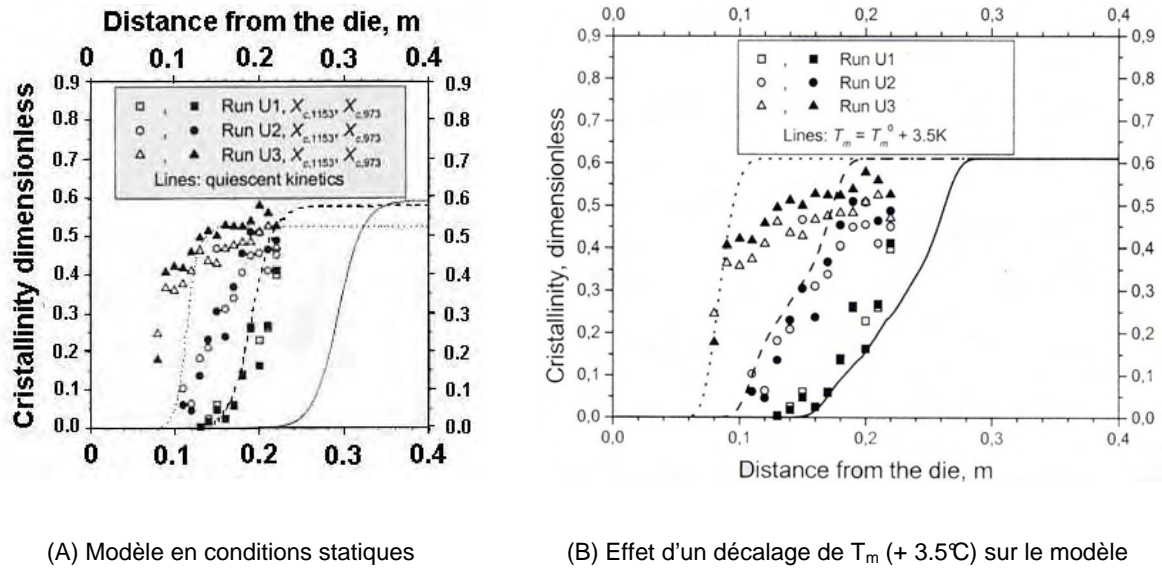


Fig.1.24 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour trois essais d'après [44]
Distance d'étirage $X=0,4m$, $Dr=24$ (U1), 30 (U2) et 41 (U3)

1.3.1.4 Conclusions

Les modèles issus des formalismes de Nakamura ou d'Ozawa donnent des résultats satisfaisants dans le cas du cast film, surtout si ces modèles tiennent compte de l'effet de l'étirage dans l'air (cf. paragraphe 1.3.1.3). Néanmoins, ces lois sont à utiliser avec précaution, principalement à cause des difficultés expérimentales pour atteindre des conditions industrielles :

- Les lois sont approximées par régression à partir de données expérimentales obtenues pour des vitesses de refroidissement très faibles par rapport aux conditions industrielles. De plus, elles ne tiennent pas compte de l'apparition d'une phase métastable (cf. chapitres 3 et 4) lors de conditions de trempe.
- Pour tenir compte de l'effet de l'écoulement, les auteurs réalisent des expériences en cisaillement et admettent en première approximation qu'un écoulement élongationnel a le même impact sur la cristallisation.

Pour toutes ces raisons, il est difficile de calculer exactement le taux de cristallinité final et donc la chaleur latente dégagée pendant la cristallisation (nécessaire dans le modèle). Dans le cas du formalisme d'Ozawa, les auteurs utilisent le plus souvent une enthalpie constante [27,43].

Pour tenir compte de l'effet de l'écoulement sur la cristallisation, coupler le modèle de refroidissement à un modèle d'orientation (modèle de l'haltère élastique, ou modèles plus complexes de type Pom-Pom) semble une voie très prometteuse si le domaine expérimental est élargi aux fortes vitesses de refroidissement [53, 56-57]. Cette voie permettrait de s'affranchir des nombreuses expériences de microscopie optique (cristallisation induite par un cisaillement, cristallisation isotherme et anisotherme) nécessaires pour obtenir des lois phénoménologiques en fonction de l'écoulement [41-43, 47]. De même, le dispositif utilisé par Lamberti et Titomanlio [44-45, 53] pour élargir la gamme de refroidissement, est encore trop complexe pour étudier rapidement plusieurs polymères (chapitre 2).

Dans l'état actuel des connaissances et ceci malgré une certaine avancée dans l'étude de la cristallisation à forte vitesse de refroidissement (cf. chapitre 2), le plus simple est de fixer arbitrairement l'enthalpie de cristallisation déterminée à partir des mesures DSC et de calculer le dégagement de chaleur induit par la cristallisation à partir du taux de transformation volumique (α) déterminé grâce à la loi d'OZAWA. Afin d'obtenir une loi réaliste même pour des forts refroidissements, les valeurs du paramètre $\chi(T)$ obtenues par DSC sont complétées par des valeurs théoriques (cf. méthode de dépouillement chapitre 2). L'hypothèse d'une enthalpie constante amène à surestimer la chaleur dégagée au sein du film et ne permet pas a priori de connaître le taux de cristallinité final. Malgré toutes ces limitations, les modèles phénoménologiques [27, 41-43] basées sur cette hypothèse donnent des résultats satisfaisants si on tient compte de l'effet de l'étréage dans l'air (Figs.1.23).

1.3.2 Résolution de l'équation de la chaleur dans le cas d'un système multicouches

Le but de ce paragraphe est de résoudre l'équation de la chaleur (Eq.1.21) dans le cas de l'extrusion couchage. Dès que le film polymère entre en contact avec le rouleau de refroidissement, le film est couché sur la feuille d'aluminium. L'équation de la chaleur doit donc être résolue dans le système multicouches polymère/aluminium (Fig.1.25). Ce schéma est une représentation simplifiée du système qui en réalité est composé de trois couches (polymère/liant/aluminium).

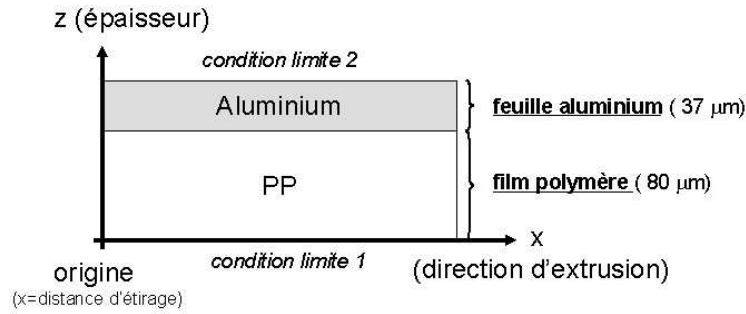


Fig.1.25 coordonnées du système multicouches

Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- Champ de vitesse $\vec{V} = \begin{cases} U(x) = U_f \\ V(x, y) = 0 \\ W(x, y, z) = 0 \end{cases}$ avec U_f la vitesse d'étirage

(Eq.1.37)

Cela signifie que, au premier ordre, on ne tient pas compte de la variation de la masse volumique avec la température dans le calcul de la vitesse

- Champ de température $T(x, y, z) \approx T(x, z)$

(Eq.1.38)

Dans notre cas, l'équation de la chaleur (Eq.1.21) s'exprime en fonction de x (direction d'extrusion) et z (épaisseur du film) en supposant l'enthalpie de cristallisation constante :

$$U_f \frac{\partial T(x, z)}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T(x, z)}{\partial z^2} + U_f \cdot \frac{\Delta H}{C_p} \cdot \frac{\partial \alpha(x, z)}{\partial x} \quad \text{avec } a = \frac{k}{\rho C_p} \quad (\text{Eq.1.39})$$

avec a la diffusivité du matériau (aluminium ou polypropylène), ΔH l'enthalpie de cristallisation, C_p la chaleur massique et α le taux de transformation volumique du polypropylène.

Il s'avère que les propriétés du polymère (k_{pp} , $C_{p_{pp}}$ et ρ_{pp}) dépendent de la température, principalement à cause du changement de phase lors de la cristallisation. Nous proposons de tenir compte de cet effet en faisant varier ces paramètres en fonction du taux de transformation :

$$\begin{aligned} k_{pp} &= \alpha \cdot k_s + (1 - \alpha) \cdot k_f \\ \rho_{pp} &= \alpha \cdot \rho_s + (1 - \alpha) \cdot \rho_f \\ C_{p_{pp}} &= \alpha \cdot C_{p_s} + (1 - \alpha) \cdot C_{p_f} \end{aligned} \quad (\text{Eq.1.40})$$

Avec s = état solide et f = état fluide Les différentes valeurs sont disponibles en Annexe 2.

1.3.2.1 Conditions aux limites

Dans le cas de l'extrusion couchage, les conditions aux limites sont difficiles à définir car elles varient en fonction du nombre et de la position des rouleaux de refroidissement le long de la ligne d'extrusion

(Fig.1.26). Dans le cas du cast film, la plupart des auteurs [19, 27, 41-43] ne modélisent que la première étape car le film polymère cristallise totalement avant de quitter le chill-roll compte tenu des faibles températures de refroidissement ($T_{CR1} < 70^\circ\text{C}$). Lors de nos essais, le film polymère continu parfois à cristalliser après le premier rouleau à cause des températures de refroidissement ($20 < T_{CR1} < 110^\circ\text{C}$) et des vitesses d'étirage élevées ($5 < U_f < 40 \text{ m/min}$). Afin de simuler nos essais, nous avons divisé le procédé en plusieurs étapes, chaque étape correspondant à un changement de conditions aux limites.

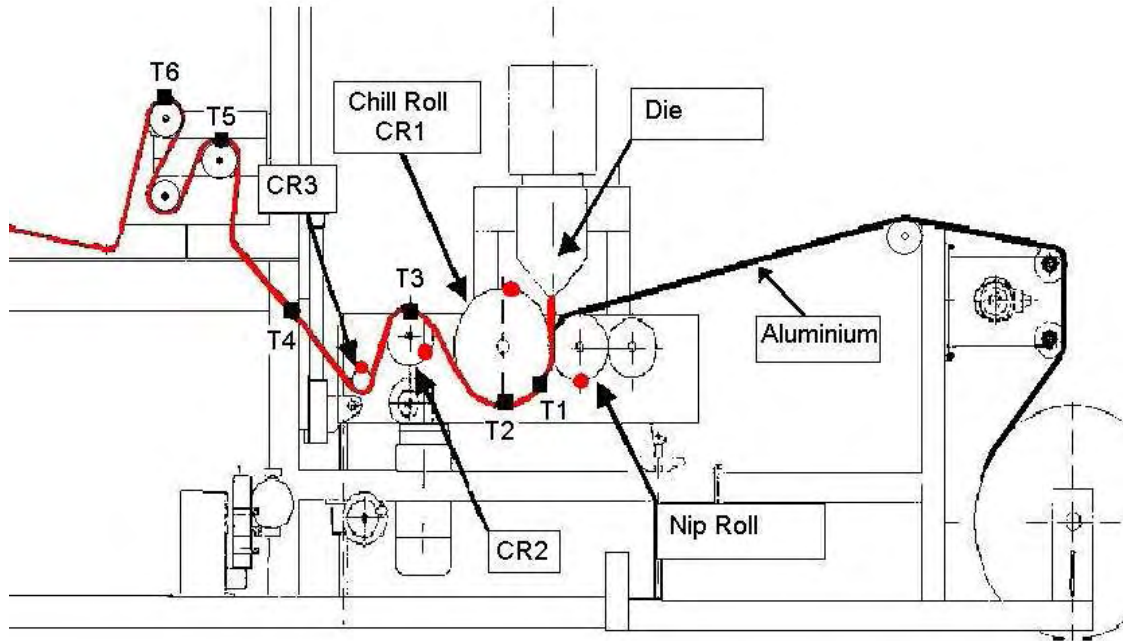


Fig.1.26 Schéma de la ligne d'extrusion couchage utilisée

Plusieurs cas de figure sont rencontrés le long de la ligne d'extrusion (Fig.1.27):

- Dans la zone de pincement (nip), la structure multicouche est laminée entre le premier chill-roll et le rouleau flexible (nip-roll). La feuille d'aluminium est alors en contact avec la bande élastomère alors que le polymère est en contact avec la surface en acier du chill-roll.
- Puis, la structure se refroidit au contact du premier chill-roll (CR1). Seul le film polymère est en contact avec la surface métallique alors que la surface d'aluminium est refroidie par convection et rayonnement dans l'air.
- Finalement, la structure multicouche continue à refroidir dans l'air et au contact des rouleaux de refroidissement (CR2 et CR3). Les surfaces aluminium et polymère sont successivement en contact avec les surfaces en acier des chill-rolls.

Pour calculer les températures aux interfaces, plusieurs conditions aux limites peuvent être implémentées :

1. Condition de type Dirichlet : $T_s = T_\infty$ où T_s est la température à la surface de la structure (côté polymère ou côté aluminium) et T_∞ est la température du milieu environnant.
2. Température d'interface : Dans le cas du cast-film, les auteurs calculent la température de surface comme une température d'interface, comme le propose Cotto et al. [19] :

$$T_s = \frac{b_1 T_1 + b_2 T_2}{b_1 + b_2} \text{ avec } b = \sqrt{\rho k C_p} \quad (\text{Eq.1.41})$$

où b_1 et b_2 sont les effusivités thermiques des deux matériaux (par exemple celles du polymère et de la surface métallique du chill-roll).

3. Condition de type Neumann (flux thermique):

La température d'interface est alors calculée à partir de l'équation suivante :

$$-k \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} \Big|_{z=\text{interface}} = h(T_s - T_\infty) \quad (\text{Eq.1.42})$$

Avec h le coefficient de transfert thermique.

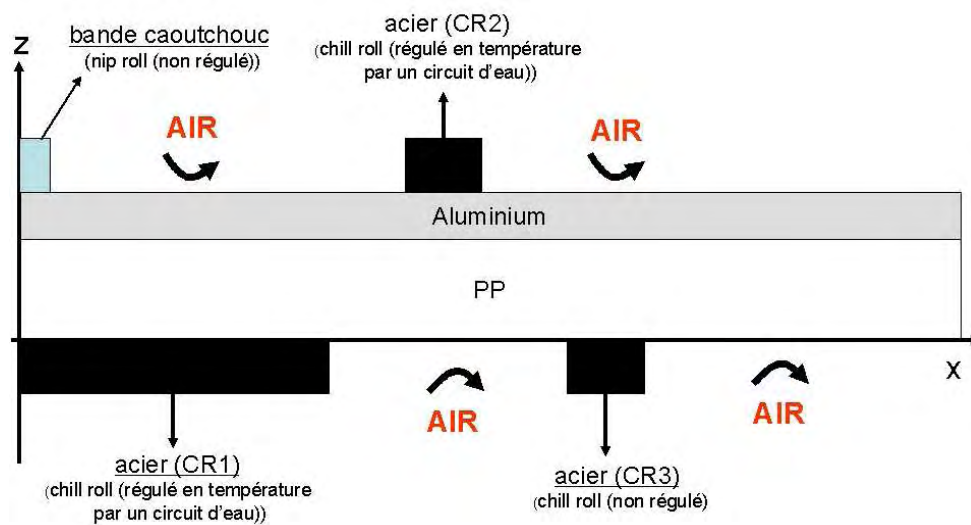


Fig.1.27 Schéma déroulé de la ligne d'extrusion
et présentation des diverses conditions aux limites lors du refroidissement

Très peu de publications proposent une simulation complète du refroidissement d'une structure multicouche en résolvant l'équation de la chaleur dans les rouleaux régulés en températures par un flux d'eau [58]. Il existe aussi une différence d'échelle importante entre l'épaisseur de la structure (environ 120 μm) et l'« épaisseur » du chill-roll (c'est-à-dire la distance entre la surface du cylindre et les canaux de régulation (1-2 mm)). De plus, le chemin thermique est complexe compte tenu des contacts successifs avec des rouleaux et l'air. Pour toutes ces raisons, le maillage du système entier « structure + 'outil' » ainsi que la résolution des équations sur la distance totale du procédé sont très difficiles sans arrêter les simulations à chaque étape. Par conséquent, la plupart des auteurs utilisent un coefficient de transfert équivalent h_{eq} au système eau/chill-roll [58-59] afin de simplifier les calculs. La température T_∞ correspond alors à la température de l'eau circulant dans les canaux de régulation.

Cette définition est valable uniquement si le contact entre les deux surfaces est parfait. Dès qu'une lame d'air résiduel est entraînée entre les deux surfaces, cette condition n'est plus remplie. Ce

phénomène est négligeable quand le film polymère, encore à l'état fondu, est en contact avec le premier rouleau de refroidissement, mais il peut devenir important lorsque la surface du film polymère est cristallisée ou quand la feuille d'aluminium est en contact avec une surface métallique. Dans ce cas, l'air peut être emprisonné dans les rugosités des deux surfaces (Fig.1.28).

Afin de tenir compte de ce phénomène, nous avons modifié le coefficient de transfert thermique h_t par analogie avec une résistance de contact, fréquemment utilisée pour modéliser les phénomènes de retrait en injection [60-62] ou les problèmes de contact en cast film [63]:

$$\frac{1}{h_t} = \frac{1}{h_{eq}} + \frac{1}{h_{air}} \text{ avec } h_{air} = \frac{k_{air}}{e_{air}} \quad (\text{Eq.1.43})$$

avec h_{eq} le coefficient de transfert thermique du rouleau et, e_{air} et k_{air} l'épaisseur et la conductivité thermique de la couche d'air (Fig.1.28).

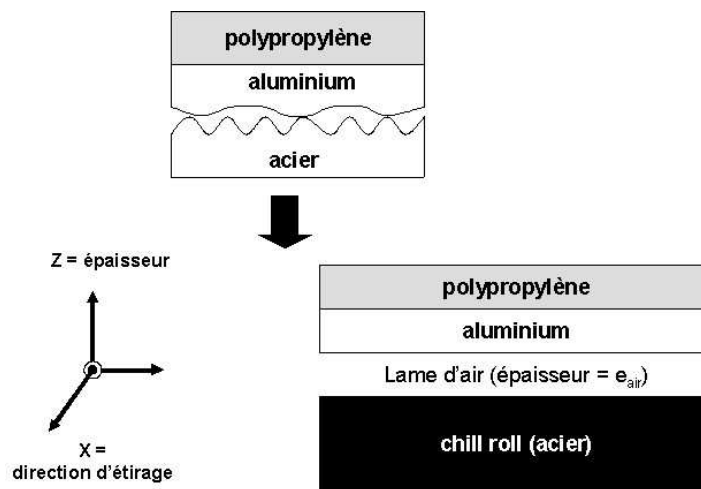


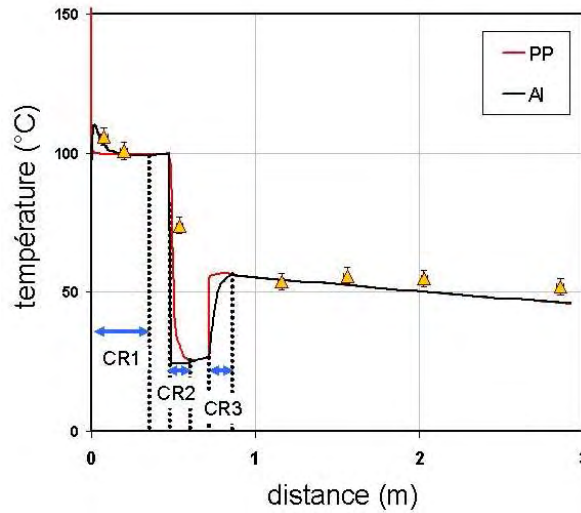
Fig.1.28 Modélisation d'un système rugueux : introduction d'une lame d'air

Le calcul de h_{eq} , à partir des données expérimentales, est difficile car l'épaisseur e_{air} de la couche d'air n'est pas mesurable et a priori, nous ne connaissons pas la valeur du coefficient de transfert thermique des rouleaux. En effet, celle-ci dépend de la dimension des rouleaux et de leur système de refroidissement. Pour contourner cette difficulté, la valeur de h_t est ajustée par analyse inverse en comparant les résultats des simulations et des mesures de températures effectuées le long de la ligne d'extrusion (cf. chapitre.4). Il sera démontré que cette valeur varie très peu, quels que soient les essais.

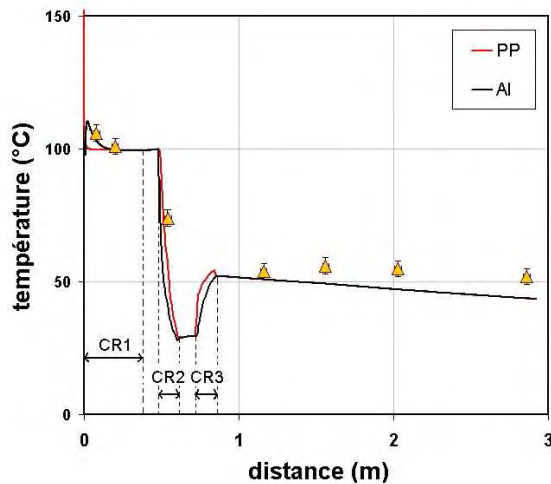
Afin d'illustrer le choix des conditions aux limites et leurs conséquences, nous avons représenté l'évolution de la température aux interfaces (Al et PP) en fonction de la distance procédé pour différents cas (Figs.1.29):

- Une température d'interface T_s (cf. Eq.1.41) pour les 3 chill-rolls (Fig.1.29 (A)),

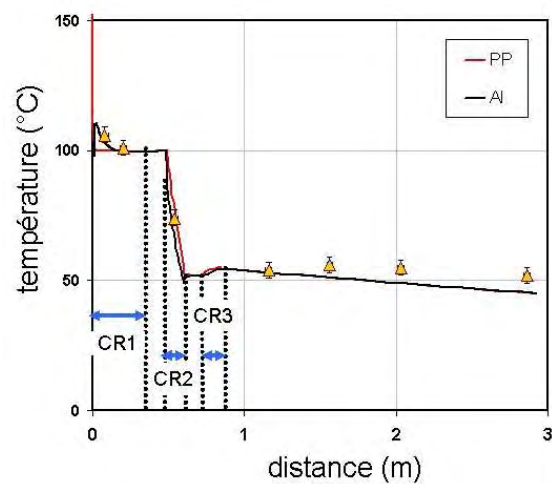
- Une température d'interface pour le premier rouleau CR1 et un coefficient de transfert équivalent h_{eq} pour modéliser les échanges thermiques avec CR2 et CR3. Deux valeurs de h ont été testées : $h_{eq} = 1000$ ou $3000 \text{ W/m}^2\text{K}$ (Figs.1.29 (C) et (B))



(A) température d'interface T_s



(B) $h_{eq} = 3000 \text{ W/m}^2\text{K}$



(C) $h_{eq} = 1000 \text{ W/m}^2\text{K}$

Figs.1.29 Evolution de la température des deux surfaces externes (aluminium —, polymère —) en fonction de la distance le long du procédé.

Impact du choix des conditions aux limites sur le champ de température

Si nous utilisons une température d'interface comme condition aux limites (Fig.1.29 (A)), le refroidissement de la structure est trop important. En effet, le rouleau CR3 n'étant pas régulé en température, c'est la structure multicouche qui impose sa température et non pas l'inverse. Par conséquent, la température de la structure multicouche ne peut être inférieure à celle du rouleau CR3. Ce résultat signifie que le contact n'est pas parfait avec les deux rouleaux CR2 et CR3 à cause de la présence d'une lame d'air entre les deux surfaces. Il faut utiliser un coefficient de transfert équivalent pour tenir compte de cette résistance de contact, mais son choix est déterminant pour

simuler les bonnes températures. Par exemple, les figures 1.29 (B) et 1.29(C) montrent l'exemple d'une simulation réalisée avec un h_t variant de 1000 à 3000 W/m²K.

Pour conclure, le tableau 1.4 récapitule les différentes conditions aux limites utilisées dans la suite de l'étude :

	Type de conditions aux limites	
	résistance de contact	
environnement	non	oui
air	h_{air}	
chill roll CR1	T_s	
chill roll CR2		h_t
chill roll CR3		h_t

Tableau 1.4 Types de conditions aux limites utilisés lorsque la structure multicouche est en contact avec un rouleau ou l'air

1.3.2.2 Discrétisation du problème

Compte tenu de la grande diversité des conditions aux limites, la démarche adoptée pour simplifier les calculs a été la suivante (Fig.1.30):

- Définition d'un maillage unique propre à chaque couche (film polymère et feuille d'aluminium),
- Conditions aux limites fixées pour chaque étape du calcul,
- Résolution de l'équation de la chaleur dans chacune des couches en tenant compte de l'égalité des flux à l'interface aluminium/polymère (k):

$$k_{al} \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} \Big|_{k^+} = k_{pp} \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} \Big|_{k^-} \quad \text{avec } k_{al} \text{ et } k_{pp} \text{ les conductivités thermiques respectives de l'aluminium et du polypropylène} \quad (\text{Eq.1.44})$$

Un des avantages de cette méthode est la possibilité d'améliorer notablement le temps de calcul par rapport à un maillage unique pour l'ensemble de la structure. La condition nécessaire et suffisante de convergence du calcul est donnée par:

$$\frac{at}{e^2} \leq 1 \quad (\text{Eq.1.45})$$

avec a la diffusivité du matériau, e l'épaisseur de la structure et t le temps.

Ce critère devient pour chaque couche du maillage (Fig.1.30) :

$$a \frac{dx}{U_f dz^2} \leq 1 \quad \text{soit} \quad \frac{k}{\rho C} dx \leq \frac{Q}{2Le} dz \quad (\text{Eq.1.46})$$

avec (k , ρ , C) les données physique du matériau composant la couche, Q le débit volumique, ($2L$, e) la largeur et l'épaisseur de la couche, et dz la discrétisation dans l'épaisseur (nombre de strates dans l'épaisseur).

Le critère de convergence est calculé en prenant comme référence la conductivité thermique la plus élevée (ici l'aluminium) :

$$\frac{k_{al}}{\rho_{al} C_{al}} dx \leq \frac{Q}{Le} dz(al) \quad (\text{Eq.1.47})$$

Par conséquent, en diminuant le nombre de strates dans l'épaisseur pour la couche d'aluminium (augmentation du pas dz), le temps de calcul peut notablement être amélioré.

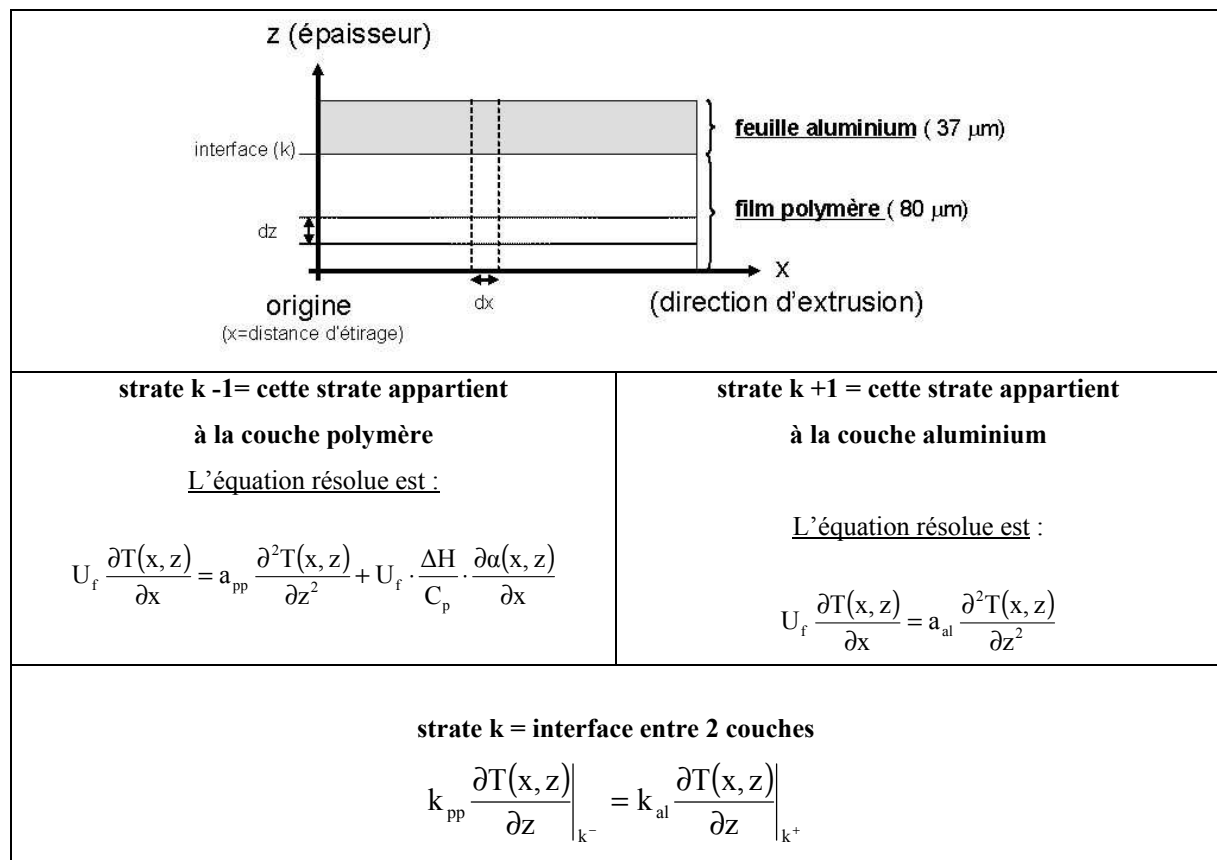


Fig. 1.30 Discrétisation de l'équation de la chaleur pour un maillage bicouche dans le cas de l'extrusion couchage

1.3.2.3 Méthode de résolution

La structure multicouches à mailler est la suivante : polypropylène / liant / aluminium. Le but du calcul est de connaître l'histoire thermique de la couche de polypropylène greffé (liant) au plus près de

l'interface (cf. chapitre 4). Il est donc nécessaire de mailler finement la couche de liant. Nous avons alors utilisé le maillage optimisé suivant, avec un dz élevé pour la couche aluminium (Fig.1.31).

La cristallisation du film est prise en compte par une méthode de perturbation qui consiste à :

1. calculer la température $T(x,z)$ au pas $i+1$ en résolvant l'équation de la chaleur simplifiée par

$$\text{une méthode de différences finies explicite: } U_f \frac{\partial T(x,z)}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T(x,z)}{\partial z^2},$$

2. calculer la variation du taux de transformation $\Delta\alpha(x,z)$ entre i et $i+1$,
3. modifier la température au pas $i+1$ en ajoutant la chaleur latente dégagée lors de

$$\text{cristallisation } T_{\text{réel}}(i+1,z) = T_{\text{calculée}}(i+1,z) + \delta T_c \text{ et } \delta T_c = \frac{\Delta H}{C_p} \cdot \Delta\alpha$$

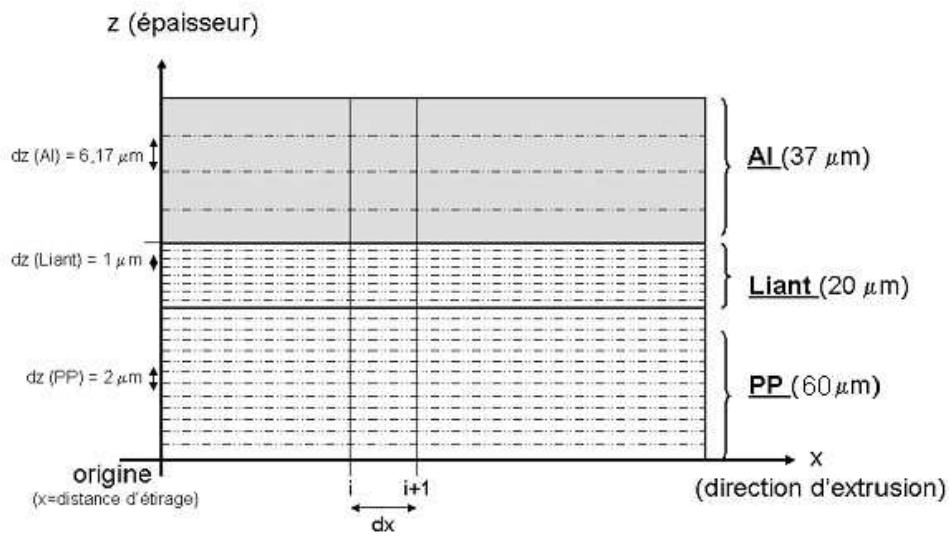


Fig.1.31 Discrétisation du système multicouche

1.3.3 Modélisation de la cristallisation

Pour déterminer le dégagement de chaleur lors de la cristallisation, il faut connaître l'évolution du taux de transformation $\alpha(x,z)$ pour:

$$\delta T_c = \frac{\Delta H}{C_p} \cdot \Delta\alpha(x,z) \quad (\text{Eq.1.48})$$

Pour calculer $\Delta H \cdot \Delta\alpha(x,z)$, deux méthodes ont été utilisées (cf. paragraphe 1.3.1.2):

1. la première consiste à calculer le taux de transformation sans tenir compte de l'influence de la vitesse de refroidissement et du passé thermomécanique du film (loi simple) ;
2. la deuxième consiste à calculer le taux de transformation selon le formalisme d'Ozawa qui permet de tenir compte des vitesses de refroidissement et de l'histoire thermomécanique [41-43].

1.3.3.1 Loi simple de cristallisation

Dans le cas d'une modélisation simplifiée de la cristallisation, le pic de cristallisation est décrit par un triangle isocèle de base $T_h - T_b$ où T_h et T_b correspondent à la température de début et de fin de cristallisation), et d'aire égale à l'enthalpie de cristallisation ΔH par unité de masse (cf. paragraphe 1.3.1.2 Fig.1.16). Pour connaître le dégagement de chaleur lorsque le polymère cristallise ($T_b < T(x,z) < T_h$), il suffit d'intégrer la courbe $\delta\Delta H = f(T(x,z))$ (cf. Fig.1.23). L'équation (Eq.1.39) est alors équivalente à :

$$\delta T_c = \frac{\Delta H}{C_p} \cdot \Delta\alpha(x,z) \equiv \frac{1}{C_p} \cdot \int_{T(x,z)}^{T(x+dx,z)} \frac{\partial(\delta\Delta H)}{\partial T(x,z)} dT \quad (\text{Eq.1.49})$$

1.3.3.2 Loi de cristallisation selon le formalisme d'Ozawa

Dans ce cas, la cristallisation des polymères est décrite par le formalisme d'Ozawa, étendu à une vitesse de refroidissement quelconque [27, 40-43] :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-E(T, \dot{T})) = 1 - \exp\left(-\frac{\chi(T)}{\dot{T}^n}\right) \quad (\text{Eq.1.51})$$

Cette équation se discrétise selon x et z de la manière suivante, en notant l'espérance mathématique $E(x,z)$:

$$E(x,z)^{1/n} = \frac{1}{U_f} \int_0^x \left| \frac{\partial \chi^{1/n}(T(x,z))}{\partial T(x,z)} \right| \cdot dx \quad (\text{Eq.1.52})$$

En supposant que le refroidissement peut se décomposer en une succession d'étapes linéaires (Fig.1.32), cette équation devient :

$$E(x,z)^{1/n} = \frac{\delta x}{U_f} \sum_{i=0}^x \left| \frac{\chi^{1/n}(T(i,z)) - \chi^{1/n}(T(i-1,z))}{T(i,z) - T(i-1,z)} \right| \quad (\text{Eq.1.53})$$

avec $\delta x/U_f$ le pas de temps du calcul.

Le dégagement de chaleur induit lors de la cristallisation est alors calculé à partir de l'équation (Eq.1.39) :

$$\delta T_c = \frac{\Delta H}{C_p} \cdot \frac{\partial \alpha(x,z)}{\partial x} \delta x \quad \text{avec} \quad \alpha(x,z) = 1 - \exp(-E(x,z)) \quad (\text{Eq.1.54})$$

$$\text{et} \quad \ln(\chi(T, \dot{\alpha})) = \ln(\chi(T))_{\text{exp}} + f(\dot{\alpha})$$

avec $\ln(\chi(T))_{\text{exp}}$ le paramètre d'Ozawa obtenu par une régression linéaire d'ordre 4, et $f(\dot{\alpha})$ une fonction dépendant du taux d'élongation [41-43]. Les expressions de $f(\dot{\alpha})$ seront détaillées dans le chapitres 2 et 4.

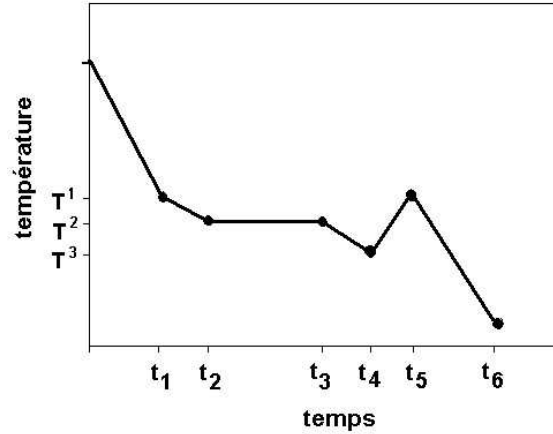


Fig. 1.32 Décomposition du refroidissement en étapes linéaires [39]

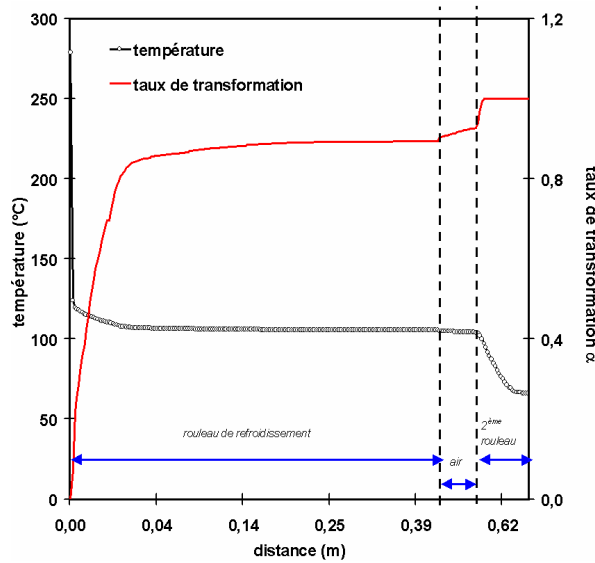
1.3.3.3 Conséquences sur un cas réel

Afin d'illustrer l'importance du choix du modèle de cristallisation, nous avons simulé un essai d'extrusion couchage réalisé à 25m/min. La température du premier rouleau CR1 est située dans la plage de température de cristallisation du polymère ($T_{\text{CR1}} = 100^\circ\text{C}$). Les conditions aux limites utilisées sont les mêmes que celles décrites dans le paragraphe 1.3.2.1 (Tableau 1.4). Très rapidement, la température du film polymère est proche de celle du rouleau. En première approximation, nous pouvons considérer que le polymère cristallise rapidement en conditions quasi-isothermes (Figs.1.33).

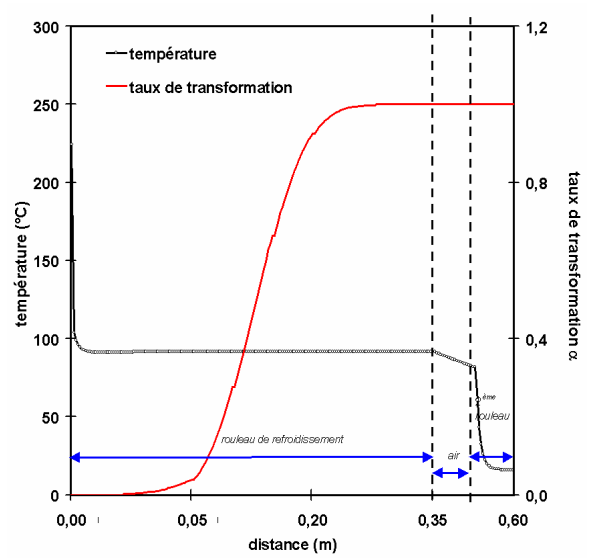
Le principal intérêt d'une loi de cinétique globale est de pouvoir calculer l'évolution du taux de transformation en conditions isothermes ou anisothermes, ce qui n'est pas le cas d'une loi simple si la température du rouleau de refroidissement est comprise dans l'intervalle $(T_h - T_b)$. Les figures 1.33 illustrent ce propos :

- Cas d'une loi simple (Fig.1.33 (A)) : L'utilisation d'une loi simple peut amener à des aberrations. Par exemple, si la température du procédé (T_{CR1}) est supposée constante et comprise dans l'intervalle $(T_h - T_b)$, le taux de transformation α ne varie pas, ce qui est physiquement faux. En réalité, la fin de la première étape (CR1) n'est pas parfaitement isotherme et le taux de transformation évolue encore faiblement lorsque la température du film atteint la température du rouleau CR1. Néanmoins, à cette température le polymère devrait cristalliser totalement ($\alpha=1$), ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise une loi simple ($\alpha \sim 0.8$).

- Cas d'une loi de cinétique globale (Fig.1.33 (B)) : Au contraire, si la même simulation est réalisée avec une loi d'Ozawa, le taux de transformation continue à évoluer même dans le cas de faibles variations de la température (assimilable à une condition isotherme).



(A) loi simple

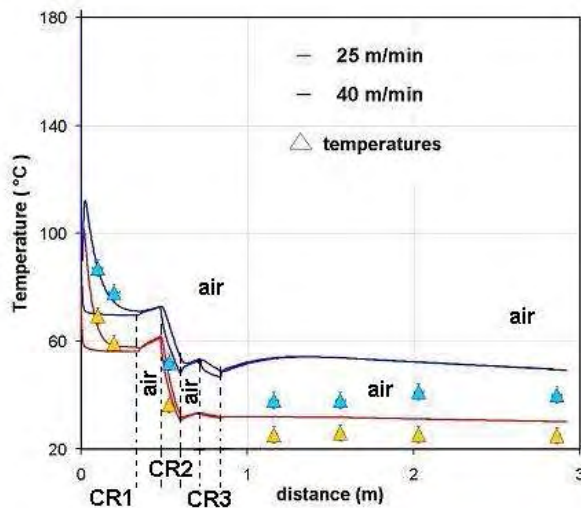
Cas d'un essai à $U_f = 25$ m/min , $T_{CR1} = 100$ °C


(B) loi selon le formalisme d'Ozawa

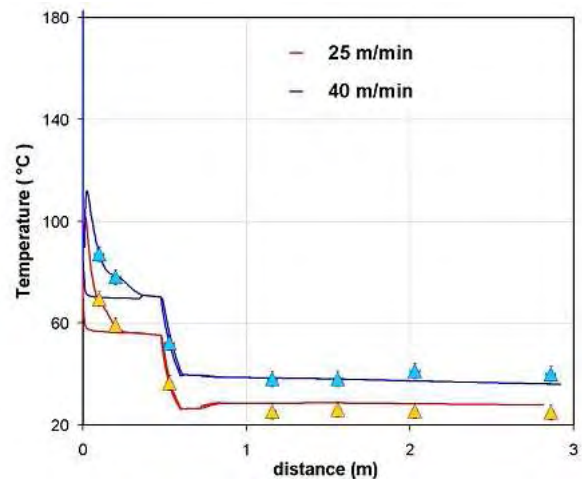
Cas d'un essai à $U_f = 25$ m/min , $T_{CR1} = 98$ °C

Fig.1.33 Simulation du refroidissement sur le chill-roll en tenant compte d'une loi de cristallisation.

Evolution du taux de transformation et de la température
à la surface du film polymère en fonction de la distance procédé



(A) loi d'Ozawa sans tenir compte de l'effet l'étrirage.

Cas d'un essai à $U_f = 25$ m/min et 40 m/min


(B) loi d'Ozawa tenant compte de l'effet d'étrirage

Cas d'un essai à $U_f = 25$ m/min et 40 m/min

Figs.1.34 Simulation du refroidissement sur le chill-roll en tenant compte d'une loi de cristallisation avec ou sans effet d'étrirage.

Evolution de la température des deux interfaces (aluminium et polymère) en fonction de la distance procédé

De même, il est impossible de prédire le champ de température réel si le modèle ne prend pas en compte les effets de l'écoulement (étape d'étirage) sur la cristallisation. En effet, un des effets majeurs de l'étirage est de décaler les températures de cristallisation vers de plus hautes températures.

Les figures 1.34 montrent les résultats de simulations avec ou sans effet de l'étirage sur la cristallisation. Si l'on ne prend pas en compte la cristallisation induite par l'écoulement (Fig.1.34 (A)), la cristallisation commence après le refroidissement sur le premier chill-roll, ce qui explique l'élévation de température en fin de ligne. Au contraire, en introduisant l'effet de l'étirage (Fig.1.34 (B)), les résultats deviennent cohérents avec l'expérience.

Dans la suite du manuscrit, nous utiliserons uniquement le modèle dérivé du formalisme d'Ozawa et modifié par Tribout [41] et Jay et al. [42-43] pour tenir compte de l'effet de l'étirage sur la cristallisation.

1.3.4 Validation du modèle

Afin de valider le modèle thermique, nous avons réalisé un certain nombre de simulations dont la solution analytique est connue, avant d'appliquer notre modèle à un cas concret d'extrusion couchage.

1.3.4.1 Cas du refroidissement d'une plaque

Température imposée à la paroi

Ce test consiste à étudier le refroidissement d'une plaque d'épaisseur $2e$, dont la température initiale est T_0 . A $t = 0$ s, les parois de la plaque sont portées à la température T_s , et maintenues par la suite à cette température (cf. Fig.1.35).

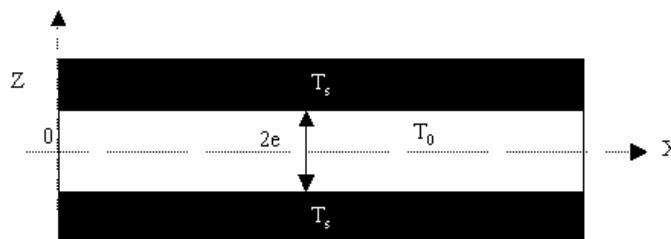


Fig. 1.35 Cas du refroidissement d'une plaque en imposant la température à la surface

La résolution de l'équation de la chaleur peut être obtenue sous la forme d'une série [64] :

$$\frac{T_s - T(t, z)}{T_s - T_0} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\left(n + \frac{1}{2}\right) \pi} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \frac{a_{pp} t}{e^2} \right] \cdot \cos \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi z}{2} \right] \quad (\text{Eq.1.55})$$

avec a_{pp} la diffusivité du polymère et $T(t, z)$ la température au temps t à la position z .

L'étude de la série montre qu'elle converge très rapidement lorsque $a_{pp}t/e^2$ est grand. On peut alors se contenter d'une solution approchée obtenue en ne conservant que le premier terme ($n=0$). La solution approchée pour la température T_c au centre de la plaque ($z=0$) s'écrit donc :

$$\frac{T_s - T_c(t)}{T_s - T_0} = \frac{4}{\pi} \exp \left[- \frac{\pi^2}{4} \frac{a_{pp} t}{e^2} \right] \quad (\text{Eq.1.56})$$

Les données pour la simulation sur THERM sont (cf. Tableau 1.5):

données matériau	données procédé
masse volumique $\rho_{pp} = 770 \text{ kg/m}^3$	discretisation dans l'épaisseur = 100 couches
chaleur massique $C_{pp} = 3000 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$	épaisseur de la plaque = 2mm
conductivité thermique $k_{pp} = 0,11 \text{ W/}^\circ\text{Cm}$	

Tableau 1.5 Données d'entrée pour la simulation du refroidissement d'une plaque

Il est indiqué dans la littérature que la solution approchée donne les bons résultats à partir de $a_{pp}t/e^2 > 0.1$. Les résultats de la simulation sont ici en bon accord avec la solution analytique (Fig.1.36).

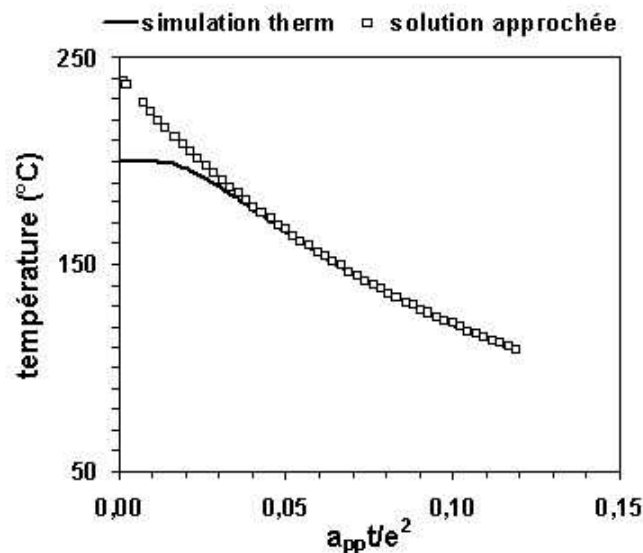


Fig.1.36 Comparaison entre la solution approchée et la simulation THERM
Cas du refroidissement d'une plaque avec $T_s = 50^\circ\text{C}$ et $T_0 = 200^\circ\text{C}$

Flux de chaleur imposée à la paroi

Ce test consiste à reprendre le même problème mais au lieu d'imposer une température aux interfaces, une condition de flux est imposée (Neumann). La température du « fluide environnant » est T_f et le coefficient de transfert thermique est h_t :

$$y = +e \quad -k \frac{\partial T(t)}{\partial y} = h_t [T(t) - T_f] \quad (\text{Eq.1.56})$$

$$y = -e \quad k \frac{\partial T(t)}{\partial y} = h_t [T(t) - T_f]$$

Compte tenu de ces deux conditions aux limites et de la condition initiale ($T=T_0$ à $t=0$ en tous points de la plaque), la solution exacte s'écrit sous la forme d'une série [64]:

$$\frac{T(t, y) - T_f}{T_0 - T_f} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{4 \sin M_n}{2M_n + \sin(2M_n)} \right] \exp \left[- \left(M_n^2 \right) \frac{a_{pp} t}{e^2} \right] \cos \left(\frac{M_n y}{e} \right) \quad (\text{Eq.1.57})$$

où M_n est la nème racine positive de l'équation : $M_n \tan(M_n) = \frac{h_t e}{k} = N_u$ et N_u est le nombre de Nusselt vu de « l'intérieur du système ».

Il s'avère que les résultats des simulations sont en parfait accord avec la solution analytique complète (cf. Fig.1.37).

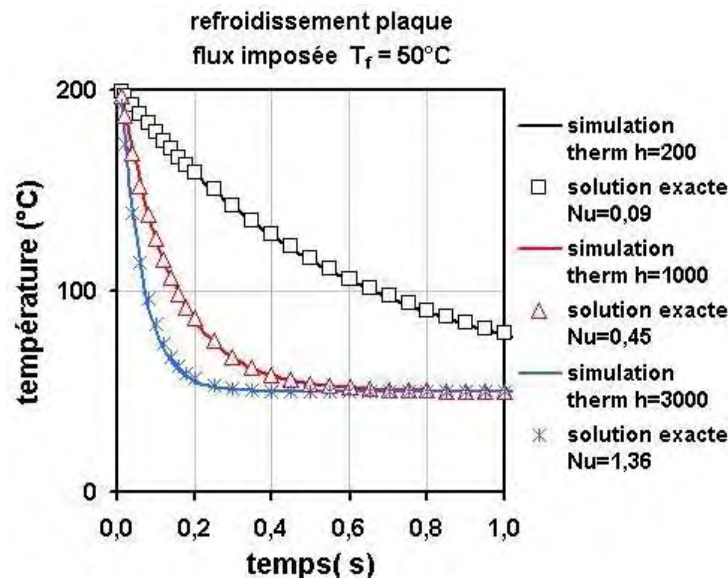


Fig.1.37 Comparaison entre la solution exacte et la simulation THERM®

Cas du refroidissement d'une plaque avec flux imposé ($T_f=50^\circ\text{C}$ et $T_0=200^\circ\text{C}$), h est exprimé en W/K.m^2

1.3.4.2 Calcul d'une température d'interface. Cas de 2 milieux semi-infinis

Ce test consiste à accoler par leurs surfaces deux milieux semi-infinis avec des températures initiales respectives T_{01} et T_{02} . Ces deux milieux (PP et Al) ont pour diffusivités thermiques a_{pp} et a_{al} . Il s'établit dans les deux milieux un profil de température évoluant au cours du temps mais tel que la température T_i à l'interface reste constante (Fig.1.38).

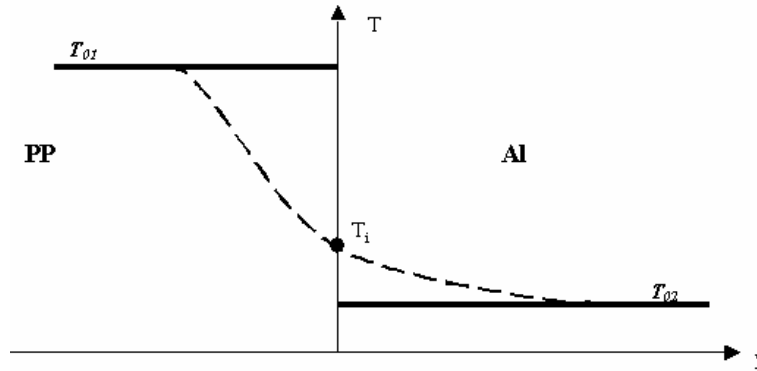


Fig.1.38 Cas du calcul d'une température d'interface

données matériaux
masse volumique $\rho_{pp} = 770 \text{ kg/m}^3$
chaleur massique $C_{pp} = 3000 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$
conductivité thermique $k_{pp} = 0,11 \text{ W/}^\circ\text{Cm}$
masse volumique $\rho_{al} = 2710 \text{ kg/m}^3$
chaleur massique $C_{al} = 896 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$
conductivité thermique $k_{al} = 220 \text{ W/}^\circ\text{Cm}$
discrétisation dans l'épaisseur = 100 couches
épaisseur de la plaque = 2mm
condition limite type CONTACT
$T_{sup} = 90^\circ\text{C}$ et $T_{inf} = 260^\circ\text{C}$

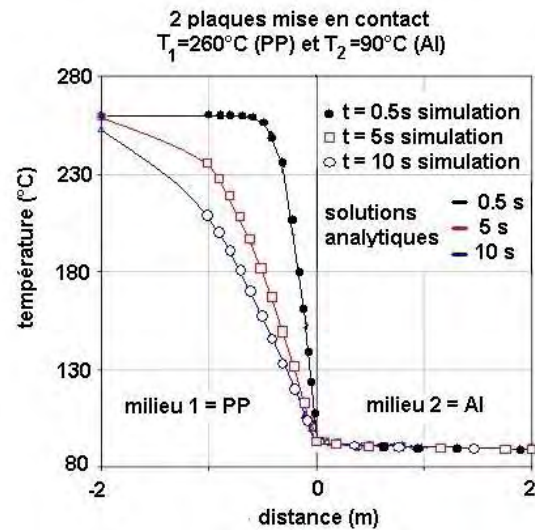


Fig.1.39 Comparaison entre la solution approchée et la simulation THERM.

Cas de 2 milieux semi-infinis en contact à $t = 0 \text{ s}$:
Milieu 1 (PP à $T=260^\circ\text{C}$) et Milieu 2 (Al à $T=90^\circ\text{C}$)

La solution à ce problème est donc :

- Dans la couche PP (milieu 1) : $T_1 = T_i + (T_{01} - T_i) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{a_{pp}t}}\right)$ (Eq. 1.59)

- Dans la couche Al (milieu 2) : $T_2 = T_i + (T_{02} - T_i) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{a_{al}t}}\right)$ (Eq. 1.60)

$$\text{avec } T_i = \frac{b_{pp} T_{pp} + b_{al} T_{al}}{b_{pp} + b_{al}} \text{ et } b = \sqrt{\rho k C_p}$$

Les données pour la simulation sur THERM[®] sont données dans le Tableau 1.6. Les simulations sont aussi en parfait accord avec les solutions analytiques (Fig.1.39).

1.3.4.3 Application à un cas réel

Lors de l'utilisation du modèle thermique pour simuler un essai d'extrusion couchage, un certain nombre de précautions sont à prendre, notamment au niveau de la définition des conditions aux limites (cf. chapitre.4). Toutes les valeurs d'entrée du modèle (conditions aux limites, paramètres matériaux, cristallisation) seront explicitées dans le chapitre 2 (caractérisation des matériaux) et le chapitre 4.

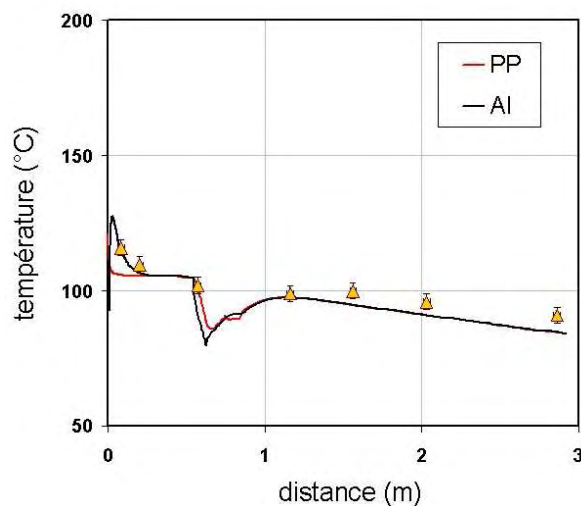


Fig. 1.40 (A) Evolution de la température aux interfaces (PP — et Al —) le long de la ligne d'extrusion (distance = 0 m correspondant au début du refroidissement de la structure multicouche sur CR1)

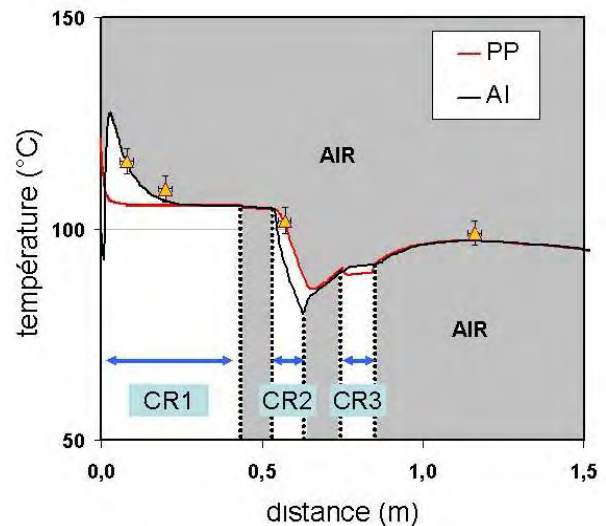


Fig. 1.40 (B) Zoom sur la première partie du procédé. La zone grisée correspond à l'air environnant et les températures mesurées sont indiquées par les triangles.

Nous présentons ici un cas réalisé à 40 m/min. La température surfacique du premier rouleau est d'environ 105°C. Pour valider nos essais, un certain nombre de mesures de température ont été réalisées le long de la ligne d'extrusion. Les figures 1.40 (A) et (B) montrent que les résultats de la simulation sont en parfait accord avec les mesures de températures. Il est intéressant de noter que le modèle permet de simuler une élévation de température comparable à l'expérience après 0,7 m de défilement. Cette élévation de la température après le deuxième rouleau indique que le film polymère continue à cristalliser malgré le refroidissement sur les chill-rolls ($T_{CR1} = 105^\circ\text{C}$, $T_{CR2} = 25^\circ\text{C}$ et $T_{CR3} = 80^\circ\text{C}$). La vitesse et la température élevée du premier rouleau (T_{CR1}) en sont principalement la cause.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un modèle complet permettant de simuler le procédé d'extrusion couchage. Ce modèle est en fait composé de deux parties distinctes : un modèle thermomécanique pour l'étape d'étirage dans l'air et un modèle purement thermique pour l'étape de refroidissement dans l'air et sur des rouleaux thermostatés. Notre travail a consisté essentiellement à combiner et faire évoluer des modèles existants pour le cast film afin de proposer une description complète du procédé d'extrusion couchage.

De nombreux modèles ont été décrits dans la littérature pour simuler le procédé de cast film (étape d'étirage et refroidissement). Il n'est pas toujours possible de simuler les expériences, même avec les modèles les plus complexes. Les valeurs des paramètres matériaux, déterminés expérimentalement au laboratoire, ne coïncident pas toujours avec les valeurs réelles, car elles sont modifiées par l'écoulement et l'étirage dans l'air.

Nous avons montré qu'un modèle 2D newtonien pour l'étape d'étirage était suffisant pour prédire de manière satisfaisante la géométrie des films. Le modèle 1D donne aussi de bons résultats en ce qui concerne l'épaisseur du film si le débit d'entrée est ajusté (effet d'os de chien négligé). Pour l'étape de refroidissement, nous avons développé un modèle qui tient compte de la cristallisation du polymère, en introduisant une loi issue des théories de cinétiques globales et modifiée pour tenir compte de l'effet de l'orientation moléculaire sur la cristallisation. Ce modèle, déjà éprouvé dans le cas du cast film [42-43], donne d'excellents résultats si des conditions aux limites adéquates sont introduites, malgré des hypothèses simplificatrices et l'usage d'une loi de cristallisation « phénoménologique ». Une attention particulière a été portée sur la définition des conditions aux limites car une couche d'air peut être entraînée entre les rouleaux de refroidissement et la structure multicouche, surtout lors du contact aluminium/acier. Celle-ci va diminuer les échanges thermiques aux interfaces. Pour tenir compte de ce phénomène, la notion de résistance de contact a été introduite afin de calculer les coefficients de transfert thermique réalistes mis en jeu à chaque étape du procédé.

En plus de prédire le champ de température, ce modèle permet d'évaluer le temps de début de cristallisation à partir de la cinétique de cristallisation des matériaux. Pour réaliser les simulations, il a été nécessaire de caractériser les matériaux utilisés (rhéologie et cinétique de cristallisation) afin de calculer les différents paramètres du modèle (chapitre 2), et de mesurer les températures le long de la ligne d'extrusion. Nous montrerons par la suite (chapitre 4) que la cristallisation joue un rôle important dans les mécanismes d'adhésion, et que le modèle apporte un nouvel éclairage sur l'impact des paramètres du procédé sur l'adhésion.

Références Bibliographiques

- [1] P. Barq, J.M. Haudin, J.F. Agassant: **Stationary and Dynamic Analysis of Film Casting Process. A Viscoelastic Approach**, International Polymer Processing, IX(4), p.350, 1994
- [2] D. Silagy: **Etude Théorique et Expérimentale du Procédé d'Extrusion de Film à Plat de Polymère**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1996
- [3] T. Dobroth, L. Erwin: **Causes of Edge Beads in Cast Films**, Polymer Engineering and Science, 26(7), p.462, 1986
- [4] S. Kase: **Studies on Melt Spinning. IV. On the Stability of Melt Spinning**, Journal of Applied Polymer Science, 18, p.3279, 1974
- [5] P. Barq: **Etude Théorique et Expérimentale de l'Extrusion de Films à Plat- Application au Polyéthylène Téréphtalate**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1992
- [6] D. Acierno, L. Di Maio, C.C. Ammirati: **Film Casting of Polyethylene Terephthalate: Experiments and Model Comparisons**, Polymer Engineering and Science, 40(1), p.108, 2000
- [7] N. Satoh, H. Tomiyama, T. Kajiwara: **Viscoelastic Simulation of Film Casting Process for Polymer Melt**, Polymer Engineering and Science, 41(9), p.1564, 2001
- [8] K.E. Canning: **Edge Effects in Film Casting of Polymer Melts**, Thesis, University of Maine, 1999
- [9] C. Sollogoub: **Etude du Procédé d'Extrusion Couchage de Films Polymères sur Tôle d'Acier**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 2003
- [10] G. Lamberti, G. Titomanlio, V. Brucato: **Measurement and Modelling of the Film Casting Process 1. Width Distribution along Draw Direction**, Chemical Engineering Science, 56, p.5749, 2001
- [11] W.F. Allen: **Edge Bead Control of Slot Die**, ANTEC'87-Plastics-44th annual Tech.Conf., p.67-75, 1991
- [12] M.L. Carroll: **Extrusion Coating Polyester (PET)**, Tappi Paper Syn. Conf., p.23, 1980
- [13] D. Silagy, Y. Demay, J.F. Agassant : **Study of the Stability of the Film Casting Process**, Polymer Engineering and Science, 36(21), p.2614, 1996
- [14] J.S. Lee, H.W. Jung, J.C. Hyun: **Stabilization of Film Casting by an Encapsulation Extrusion Method**, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 117, p.109, 2004
- [15] J.R. Pearson: **Mechanical Principles of Polymer Melt Processing**, Pergamon Press, Oxford, 1966
- [16] J.Ph. Sergent: **Etude de Deux Procédés de Fabrications de Films, le Soufflage de Gaine et l'Extrusion de Film à Plat**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1977
- [17] J.F. Agassant, P. Avenas, J.Ph. Sergent, P. Carreau: **Polymer Processing Principles and Modeling**, Hanser Publishers, Munich, 1991
- [18] P. Barq, J.M. Haudin, J.F. Agassant: **Isothermal and Anisothermal Models for Cast Film Extrusion**, International Polymer Processing, VII(4), p.334, 1992
- [19] D. Cotto, P. Duffo, J.M. Haudin: **Cast Film Extrusion of Polypropylene Films**, International Polymer Processing, IV(2), p.103, 1989

- [20] S.M. Alaie, T.C. Papanastasiou: **Film Casting of Viscoelastic Liquid**, Polymer Engineering and Science, 31(2), p.67, 1991
- [21] M. Beaulne, E. Mistoulis: **Numerical Simulation of the Film Casting Process**, International Polymer Processing, XIV(3), p.261, 1999
- [22] S. d'Halewyn, J.F. Agassant; Y. Demay: **Numerical Simulation of the Cast Film Process**, Polymer Engineering and Science, 30 (6), p.200, 1990
- [23] B. Debbaut, J.M. Marchal: **Viscoelastic Effects in Film Casting**, Z angew Math Phys, 46, p.S679, 1995
- [24] S. Smith, D. Stolle: **Nonisothermal Two-Dimensional Film Casting of a Viscous Polymer**, Polymer Engineering and Science, 40 (8), p.1870, 2000
- [25] S. Smith, D. Stolle: **Numerical Simulation of Film Casting Using a Updated Lagrangian Finite Element Algorithm**, Polymer Engineering and Science, 43 (5), p.1105, 2003
- [26] K. Sakaki, R. Katsumoto, T. Kajiwara, K. Funatsu : **Three-Dimensional Flow Simulation of a Film-Casting Process**, Polymer Engineering and Science, 36 (13), p.1821, 1996
- [27] P. Duffo, B. Monasse, J.M. Haudin: **Cast Film Extrusion of Polypropylene. Thermomechanical and Physical Aspects**, Journal of Polymer Engineering, 10 (1-3), p.151, 1991
- [28] J.F. Agassant, P. Avenas, J.Ph. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent: **La Mise en Forme des Matières Plastiques**, 3^{ème} Edition, Technique et Documentation, Paris, 1996
- [29] G. Lamberti, G. Titomanlio: **Analysis of Film Casting Process: the Heat Transfer Phenomena**, Chemical Engineering and Processing, 44, p.1117, 2005
- [30] G. Titomanlio, V. Speranza, V. Brucato: **On the Simulation of Thermoplastic Injection Moulding Process, II Relevance of Interaction between Flow and Crystallization**, International Polymer Processing, XII(1), p.45, 1997
- [31] S. Bourrigaud: **Etude de la Modification des Propriétés Rhéologiques Induite par l'Ecoulement : Application à l'Extrusion Couchage**, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2004
- [32] U.R. Evans: **The Laws of Expanding Circles and Spheres in Relation to the Lateral Growth of Surfaces Films and the Grain-Size of Metals**, Trans Faraday Soc, 41, p.365, 1945
- [33] M. Avrami: **Kinetics of Phase Change. I. General Theory**, Journal of Chemistry and Physics, 7, p.1103, 1939
- [34] M. Avrami: **Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei**, Journal of Chemistry and Physics, 8, p.212, 1940
- [35] M. Avrami: **Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change and Microstructure**, Journal of Chemistry and Physics, 9, p.177, 1941
- [36] E. Piorkowska, A. Galeski, J.M. Haudin: **Critical Assessment of Overall Crystallization Kinetics Theories and Predictions**, Progress in Polymer Science, 31, p.549, 2006
- [37] T. Ozawa: **Kinetics of Non-Isothermal Crystallization**, Polymer, 12, p.150, 1971
- [38] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, T. Amano: **Some Aspects of Non-Isothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship between Crystallization Temperature, Crystallinity and Cooling Conditions**, Journal of Applied Polymer Science, 16, p.1077, 1972

- [39] K. Nakamura, K. Katayama, T. Amano: **Some Aspects of Non-Isothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of Isokinetic Condition**, Journal of Applied Polymer Science, 17, p.1031, 1973
- [40] N. Billon, P. Barq, J.M. Haudin: **Modelling of the Cooling of Semi-crystalline Polymers during their Processing**, International Polymer Processing, VI(4), p.348, 1991
- [41] C. Tribout: **Etude Expérimentale et Théorique de la Cristallisation du Polypropylène sous Cisaillement. Application au Procédé d'Injection**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1993
- [42] F. Jay, B. Monasse, J.M. Haudin: **Memory Effects in Crystallization of Polypropylene During Cast Film Extrusion**, International Journal of Forming Processes, 1, p.75, 1998
- [43] F. Jay: **Etude de la Cristallisation de Polypropylènes en Ecoulement- Application à la Modélisation de Film à Plat- Propriétés Mécaniques Résultantes**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1996
- [44] G. Lamberti, G. Titomanlio: **Crystallization kinetics of iPP: Model and Experiments**, Polymer Bulletin, 46, p.231, 2001
- [45] G. Lamberti, G. Titomanlio: **Evidences of Flow Induced Crystallization during Characterized Film Casting Experiments**, Macromolecular Symposia, 185, p.167, 2002
- [46] E. Koscher, R. Fulchiron: **Influence of Shear on Polypropylene Crystallization: Morphology Development and Kinetics**, Polymer, 43, p.6931, 2002
- [47] J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, J.L. Chenot, J.M. Haudin: **Structure Development in Injection Molding- A 3D Simulation with a Differential Formulation of the Kinetic Equations**, International Polymer Processing, XX, p.178, 2005
- [48] J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, J.L. Chenot, J.M. Haudin: **Numerical and Physical Modelling of Bi-phasic Flow Induced Crystallization**, en cours de parution
- [49] W. Schneider, A. Köppl, J. Berger: **Non-Isothermal Crystallisation of Polymers**, International Polymer Processing, II(3/4), p.151, 1988
- [50] A. Ziabicki: **Crystallization of Polymers in Variable External Conditions. I. General Equations**, Colloid and Polymer Science, 274, p.209, 1996
- [51] A. Ziabicki: **Crystallization of Polymers in Variable External Conditions. II. Effects of Cooling in the Absence of Stress and Orientation**, Colloid and Polymer Science, 274, p.705, 1996
- [52] C. Duplay, B. Monasse, J.M. Haudin, J.L. Costa: **Shear-induced Crystallization of Polypropylene : Influence of Molecular Weight**, Journal of Materials Science, 35, p.6093, 2000
- [53] G. Titomanlio, G. Lamberti: **Modelling Flow Induced Crystallization in Film Casting of Polypropylene**, Rheologica Acta, 43, p.146, 2004
- [54] J.A. Kulkarni, A.N. Beris: **A Model for the Necking Phenomenon in High-Speed Fiber Spinning Based on Flow-Induced Crystallization**, Journal of Rheology, 42, p.971, 1998
- [55] P.J. Flory: **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, London, 1953
- [56] Zheng R., Kennedy P.K.: **A Model for Post-flow Induced Crystallization and Predictions**, Journal of Rheology, 48 (4), p.823, 2004

- [57] Swartjes F.H.M: **Stress Induced Crystallization in Elongational Flow**, Thesis, Technological University Eindhoven, 2001
- [58] E. Kumpinsky: **Heat Transfer Model Assessment of Chill-Rolls for Polymer Film Extrusion**, Industrial & Engineering Chemistry Research, 32, p.2866, 1993
- [59] C.S. Blethen: **Performance Characteristics of Swedish Chill-Rolls with Removable Shells**, Tappi Paper Symp. Conf., p.27, 1980
- [60] C.A. Hieber: **Modeling/Simulating the Injection Molding of Isotactic Polypropylene**, Polymer and Engineering Science, 42(7), p.1387, 2002
- [61] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron: **Nature of Contact between Polymer and Mold in Injection Molding. Part1: influence of a Non-perfect Thermal Contact**, Polymer and Engineering Science, 40(7), p.1682, 2000
- [62] L. Shridar, K.A. Narh: **Finite Size Gap Effects on the Modeling of Thermal Contact Conductance at Polymer-Mold Wall Interface in Injection Molding**, Journal of Applied Polymer Science, 75, p.1776, 2000
- [63] J. Emonot: **Contribution à l'Etude du Contact Dynamique entre une Nappe de Liquide et un Substrat Solide**, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1994
- [64] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger: **Conduction of Heat in Solids**, Oxford University Press, 1959

Chapitre 2

Propriétés des matériaux
et caractérisation
des structures multicouches

Chapitre 2

Propriétés des matériaux et caractérisation des structures multicouches

Ce deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés rhéologiques et des cinétiques de cristallisation des polymères ainsi qu'à la caractérisation microscopique des structures multicouches. L'objectif est de déterminer des lois pertinentes pour décrire les propriétés des matériaux. Ces lois seront ensuite utilisées dans le modèle d'extrusion couchage afin d'obtenir des informations (non accessibles directement) sur l'histoire thermique de ces structures au cours du refroidissement. La première partie du chapitre est consacrée aux mesures rhéologiques ; la deuxième concerne l'étude de la cristallisation en conditions anisothermes. Un soin attentif est apporté aux traitements des données afin d'extrapoler la fenêtre expérimentale aux conditions de procédé. Enfin, la troisième partie illustre la complexité du trajet thermique et l'impact des conditions du procédé sur la structure cristalline des films polymères.

Plan du chapitre

2.1 Présentation des matériaux de l'étude.....	64
2.2 Caractérisation rhéologique des polymères	65
2.2.1 Détermination des courbes maîtresses.....	66
2.2.2 Détermination des temps de relaxation moyens.....	67
2.2.3 Détermination des spectres des temps de relaxation	69
2.2.4 Conclusion.....	70
2.3 Cristallisation.....	70
2.3.1 Etude bibliographique.....	71
2.3.1.1 Théories des cinétiques globales de cristallisation.....	71
2.3.1.2 Détermination expérimentale de la cinétique globale de cristallisation	77
2.3.1.3 Prise en compte de l'histoire thermomécanique.....	79
2.3.1.3 Conclusion	82
2.3.2 Application aux matériaux de l'étude	83
2.3.2.1 Mesures DSC.....	83
2.3.2.2 Détermination des cinétiques de cristallisation	85
2.3.3 Pertinence des lois de cristallisation	88
2.3.4 Conclusion.....	93
2.4 Caractérisation de la microstructure des films polymères.....	93
2.4.1 Détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X	93
2.4.2 Observation de la structure des films par microscopie optique	96
2.4.3 Impact de l'étirage du film dans l'air sur l'orientation des films.....	99
2.5 Conclusion	100
Références bibliographiques	101

Notations

Structure moléculaire			
M_n	Masse molaire en nombre (g/mol)	TG	Taux de greffage (%)
M_w	Masse molaire en poids (g/mol)	N_{AM}	Nombre d'anhydrides maléiques par chaîne
		M_{AM}	Masse molaire de l'anhydride maléique (=98 g/mol)
Rhéologie			
G'	Module élastique (Pa.s)	τ_{moy}	Temps de relaxation moyen (s)
G''	Module visqueux (Pa.s)	η_0	Viscosité limite (Pa.s)
η^*	Viscosité (Pa.s)	λ_i	Temps de relaxation du spectre des temps de relaxation (s)
E_a	Energie d'activation (kJ/mol)	H_i	Contribution au module (Pa)
a_T	Coefficient de glissement		
Cristallisation			
α	Taux de transformation volumique	T_0^F	Température d'équilibre thermodynamique
χ	Paramètre d'Ozawa (°C/s) ⁿ	T_g	Température de transition vitreuse (°C) = -51°C
n	Coefficient d'Avrami	G	Vitesse de croissance (m/s)
\dot{T}	Vitesse de refroidissement (°C/s)	G_0	Facteur préexponentiel
$A \text{ à } E$	Coefficient de l'expression de $\ln(\chi(T))$	U^*	Energie d'activation pour le transport des chaînes = 6270 (J/mol)
V	Volume transformé	K_g	Paramètre caractéristique du mécanisme de dépôt interfacial (K ²)
V_T	Volume total disponible	T_h	Température de début de cristallisation (°C)
N_A	Nombre de germes activés	T_b	Température de fin de cristallisation (°C)
N_0	Nombre initial de germes potentiels	T_c	Température de cristallisation (°C)
\dot{N}_A	Vitesse de germination (s ⁻¹)	C_p	Capacité calorifique (J/g.K)
R	Rayon des entités cristallines	m	Masse des échantillons DSC (g)
Mesure de biréfringence			
Δn	Biréfringence	δ	Différence de marche optique

2.1 Présentation des matériaux de l'étude

Dans le chapitre 1, nous avons présenté le modèle d'extrusion couchage utilisé pour simuler l'histoire thermomécanique des structures multicouches (polypropylène/aluminium) et calculer les temps de début de cristallisation dans l'épaisseur du film. L'utilisation pertinente du modèle nécessite d'évaluer un certain nombre de propriétés intrinsèques des polymères étudiés, comme la rhéologie ou les cinétiques de cristallisation. Divers polypropylènes ont été utilisés pour identifier les facteurs favorisant l'adhésion dans ces structures tels que:

- les paramètres du procédé (cf. chapitre 4),
- ou les propriétés des matériaux (cf. chapitre 5).

Pour comparer les différents niveaux d'adhérence obtenus, nous avons toujours réalisé la même structure, de type PP (couche de structure) / PP greffé (liant) / Aluminium (Fig.2.1). Parfois, pour ralentir le refroidissement, une couche isolante de polystyrène (80 μm) a été ajoutée, la structure multicouches devenant alors PS (couche isolante) / PP (couche de structure) / PP greffé (liant) / Aluminium. Cette couche supplémentaire présente l'avantage de se délaminer spontanément car aucune affinité n'existe entre les deux types de polymères. Nous avons utilisé cette couche de PS délamenable au lieu d'une couche supplémentaire de PP afin de travailler à structure équivalente. En effet, l'épaisseur du film conditionne les mesures d'adhérence (voir chapitre 3, paragraphe 3.3.2).

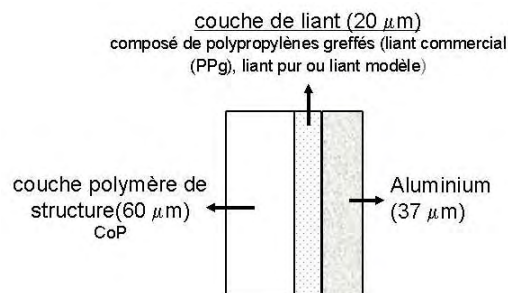


Fig.2.1 Schéma de la structure tricouche étudiée

Compte tenu du grand nombre de polypropylènes étudiés, nous les avons classés en trois catégories:

1. la couche de structure (60 μm): le polypropylène utilisé est un copolymère statistique nommé CoP.
2. la couche de liant (20 μm) : nous distinguerons le liant commercialisé par la société Arkema (PP_g) des liants modèles utilisés dans le chapitre 5. Ces liants modèles (LIANT1-7) sont le résultat du mélange d'une base et d'un polypropylène greffé nommé « greffé pur » (CoP_g (copolymère greffé) ou HP_g (homopolymère greffé)).
3. base: les polypropylènes utilisés sont des homopolymères (BASE 1 ou 2).

Ces divers matériaux se caractérisent par leurs masses molaires (M_n , M_w) (Voir Annexe 2). De même, les liants modèles se différencient par le type de base et de greffés purs utilisés ainsi que par le taux global d'AM (anhydride maléique) au sein du mélange.

Toutes ces caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 2.1. Nous pouvons distinguer deux grands types de structure :

- CoP / PP_g / aluminium utilisé pour étudier l'influence des paramètres du procédé sur l'adhésion (chapitre 4) ou comme référence (chapitre 5). Les caractéristiques du liant commercial sont confidentielles.
- CoP / (LIANT1-7 ou liant pur) / aluminium utilisé pour étudier l'impact des paramètres matériaux sur les mécanismes d'adhésion (chapitre 5). De même, pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas communiquer les caractéristiques des mélanges.

Type de matériaux	Nom usuel utilisé dans le manuscrit de thèse	mélanges		M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)
		base	liant		
Couche de structure	CoP			250	
Liant commercial	PPg				
Base des mélanges	BASE1			186	38.1
	BASE2			295	43.7
Polypropylènes greffés (liants purs)	<u>Homopolymères</u> : HP _g 1 à HP _g 4, HP _g A, HP _g B <u>Copolymères</u> : CoP _g 1, CoP _g 2				
Mélanges Liant modèles	LIANT1	BASE1	HP _g 1		
	LIANT2		HP _g 2		
	LIANT3		HP _g 3		
	LIANT4		HP _g 4		
	LIANT5		CoP _g 1		
	LIANT6		CoP _g 2		
	LIANT7	BASE2	HP _g 2		

Tableau 2.1 Caractéristiques des polymères étudiés lors de la thèse

Dans ce chapitre, seules les méthodes de caractérisation et des exemples seront présentés, l'ensemble des résultats étant récapitulé dans l'Annexe 2 (rhéologie) et l'Annexe 3 (cristallisation).

2.2 Caractérisation rhéologique des polymères

La caractérisation rhéologique des différents matériaux permet d'obtenir les viscosités au plateau (pour le modèle newtonien, chapitre 1), de calculer les temps de relaxation moyens ainsi que le spectre des temps de relaxation. Ces données serviront à comprendre l'impact du procédé (chapitre 4) et l'impact des propriétés des matériaux (chapitre 5) sur l'adhésion.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées par rhéométrie plan-plan dynamique (appareil Stress Tech). La gamme du taux de cisaillement et de la température est respectivement $0.1-100 \text{ s}^{-1}$ et $140^{\circ}\text{C}-240^{\circ}\text{C}$, selon le type de matériau. Un soin attentif a été apporté pour vérifier si les matériaux se dégradent au cours des essais. Différents essais ont donc été réalisés : balayage en temps pour vérifier la stabilité thermique (1 Hz , 220°C) et balayage en température (ascendant et descendant) sur la gamme de fréquence. Aucune altération des propriétés rhéologiques n'a été observée, les courbes se superposant parfaitement.

2.2.1 Détermination des courbes maîtresses

Un logiciel calcule à partir des données expérimentales le module élastique G' (Fig.2.2 (A)), le module visqueux G'' (Fig.2.2 (B)), et la viscosité η^* . A partir des courbes G' et G'' , il est possible d'établir une équivalence temps température. Il suffit de faire glisser les courbes par rapport à une courbe de référence ($T_{\text{ref}} = 220^{\circ}\text{C}$). Un facteur de glissement a_T (dépendant de la température selon une loi de type Arrhenius) est alors obtenu :

$$\eta^*(\omega, T) = \eta^*(a_T \cdot \omega, T_{\text{ref}})/a_T \text{ avec } a_T(T) = \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \quad (\text{Eq.2.1})$$

avec E_a l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits et T la température (K).

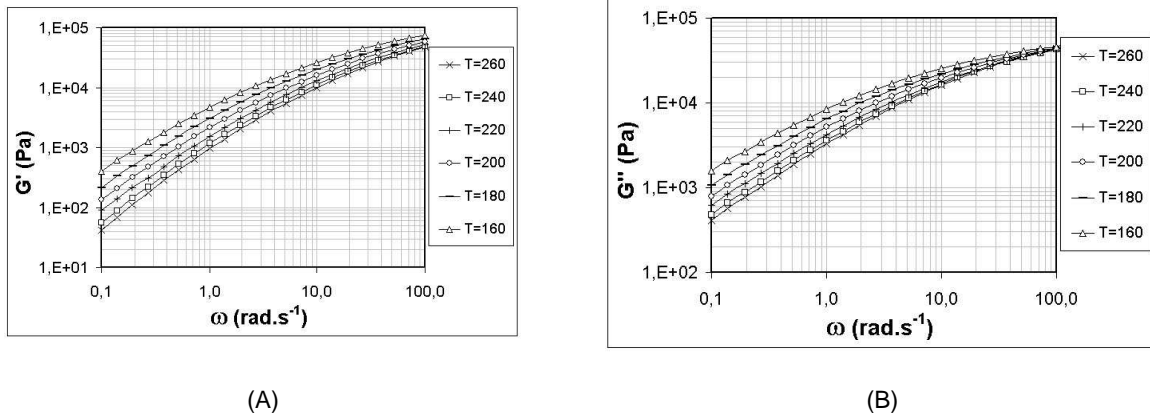


Fig.2.2 Evolution des modules élastiques G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence et de la température. Cas de CoP

Les courbes maîtresses de viscosité à 220°C de la couche de structure CoP, du liant commercial PP_g et de quelques greffés purs (HP_gA, HP_g1 et HP_g2) sont présentées sur la figure 2.3. Nous pouvons remarquer que le comportement est très différent selon les matériaux, la viscosité dépendant fortement des masses molaires ($M_w(\text{CoP}) > M_w(\text{PP}_g) > M_w(\text{HP}_g\text{A}) \approx M_w(\text{HP}_g1) > M_w(\text{HP}_g2)$). Ainsi, le polypropylène greffé HP_g2 a un comportement newtonien alors que CoP a un comportement pseudoplastique (Fig.2.3). Par contre, le liant commercial (mélange d'une base et d'un greffé pur)

présente une viscosité intermédiaire, la viscosité dépendant principalement de la masse molaire de la base utilisée (voir chapitre 5).

Ceci n'est pas sans conséquence sur l'étape d'étirage. Par exemple, si la viscosité du liant est trop faible, il est très difficile de réaliser des films polymères multicouches. Par conséquent, seuls les liants greffés purs HP_gA, HP_gB dont les masses molaires sont suffisantes, ont pu être extrudés seuls. Tous les autres liants testés sont des mélanges.

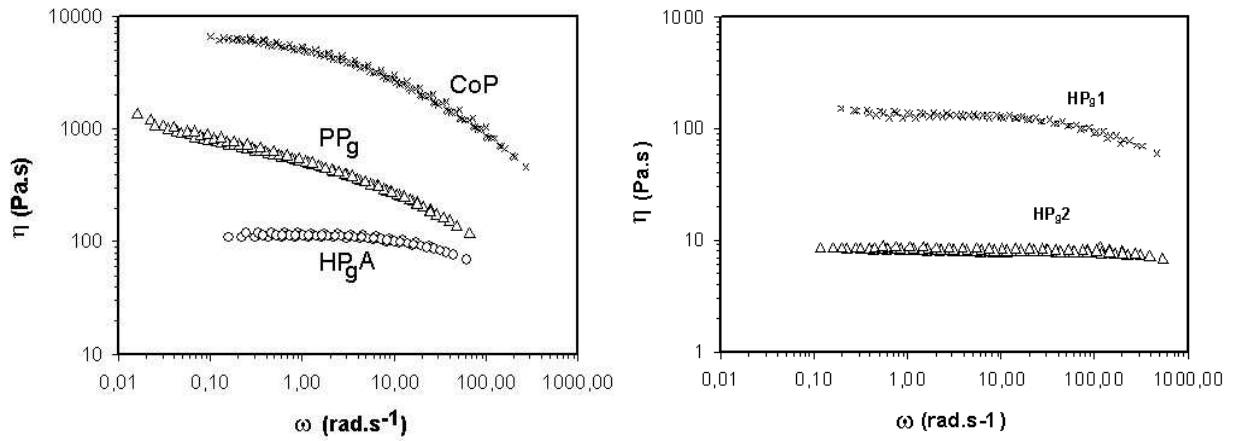


Fig.2.3 Courbes maîtresses de la viscosité pour une température de référence $T_{ref}=220^{\circ}\text{C}$.

Cas de CoP, PPg et HP_gA, HP_g1 et HP_g2

2.2.2 Détermination des temps de relaxation moyens

Les temps de relaxation moyen ont été déterminés par la méthode Cole-Cole. Le tracé de η'' (composante élastique (G'/ω)) en fonction de η' (composante visqueuse (G''/ω)) permet de déduire un certain nombre de caractéristiques du matériau (Fig.2.4):

- la viscosité limite à fréquence nulle η_0 ,
- le temps de relaxation moyen $\tau_{moy} = \frac{1}{\omega_{max}}$, ω_{max} étant la fréquence correspondant à la tangente horizontale au sommet des arcs de cercle,
- $\Phi = h \cdot \frac{\pi}{2}$, avec h le paramètre de distribution des temps de relaxation et Φ l'angle que fait la droite passant par les centres des arcs de cercles et l'axe des abscisses.

Les évolutions du temps de relaxation τ_{moy} et de la viscosité η_0 en fonction de la température peuvent être décrites par une loi de type Arrhenius :

$$\tau_{moy}(T) = \tau_{ref} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \text{ et } \eta_0(T) = \eta_{0ref} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (\text{Eq.2.2})$$

avec E_a et E'_a les énergies d'activation (J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K), τ_{ref} et $\eta_{0\text{ref}}$ le temps de relaxation moyen et la viscosité limite à une température de référence T_{ref} .

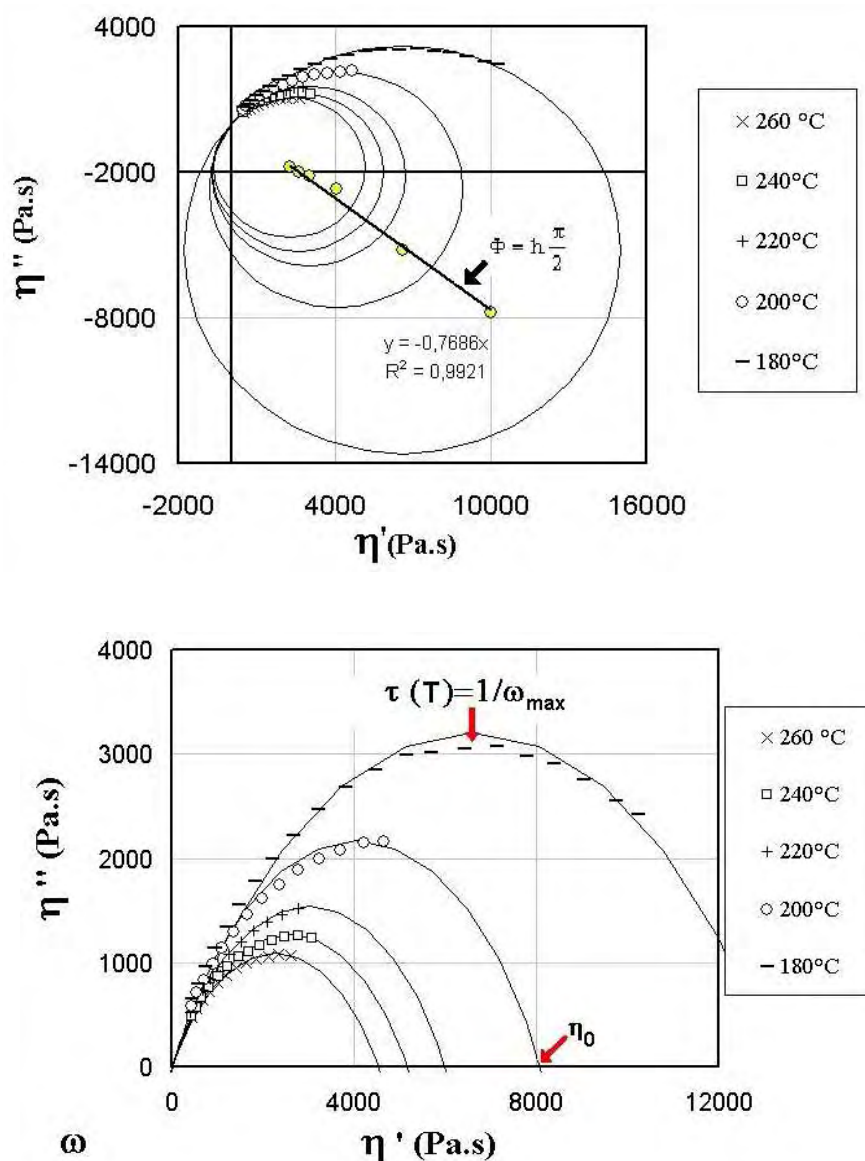


Fig.2.4 Méthode Cole-Cole- Evolution de η'' en fonction de η' .

Représentation des cercles (méthode Cole-Cole) afin de déterminer η_0 , τ_{max} et h

Cas du CoP

En théorie, les énergies d'activation E'_a (temps de relaxation) et E_a (viscosité) sont égales. Dans notre étude, nous avons remarqué une légère différence, inférieure à 15%. Tous les résultats sont récapitulés dans l'Annexe 2. Les temps de relaxation moyens sont compris entre 0,001 et 0,5 s sur la gamme de température de l'étape d'étirage [220-290°C].

On remarque donc des comportements extrêmement différents selon les matériaux. Si on considère le système de référence CoP/PP_g/Aluminium, les temps de relaxation des différents polymères sont ($T_{ref} = 220^{\circ}\text{C}$):

- couche de structure : $\tau_{moy}(\text{CoP}) = 0,3 \text{ s}$
- liant commercial : $\tau_{moy}(\text{PPg}) = 0,2 \text{ s}$ (par comparaison, $\tau_{moy}(\text{liant modèles}) = 0,05 - 0,2 \text{ s}$ et $\tau_{moy}(\text{greffé purs}) < 0,004 \text{ s}$)

2.2.3 Détermination des spectres des temps de relaxation

Le spectre des temps de relaxation donne, en première approximation, une idée sur les temps de relaxation des chaînes greffées (chaînes les plus courtes) dans le cas du liant commercial ou des liants modèles (mélanges) à une température ($T_{ref} = 220^{\circ}\text{C}$). Pour obtenir ce spectre, nous avons utilisé le modèle de Maxwell généralisé (Eq.2.3). Les spectres sont obtenus à partir des données rhéologiques en résolvant les équations suivantes par une méthode de régularisation non linéaire:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{H_i (\omega \cdot \lambda_i)^2}{1 + (\omega \cdot \lambda_i)^2} \text{ et } G''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{H_i (\omega \cdot \lambda_i)}{1 + (\omega \cdot \lambda_i)^2} \quad (\text{Eq.2.3})$$

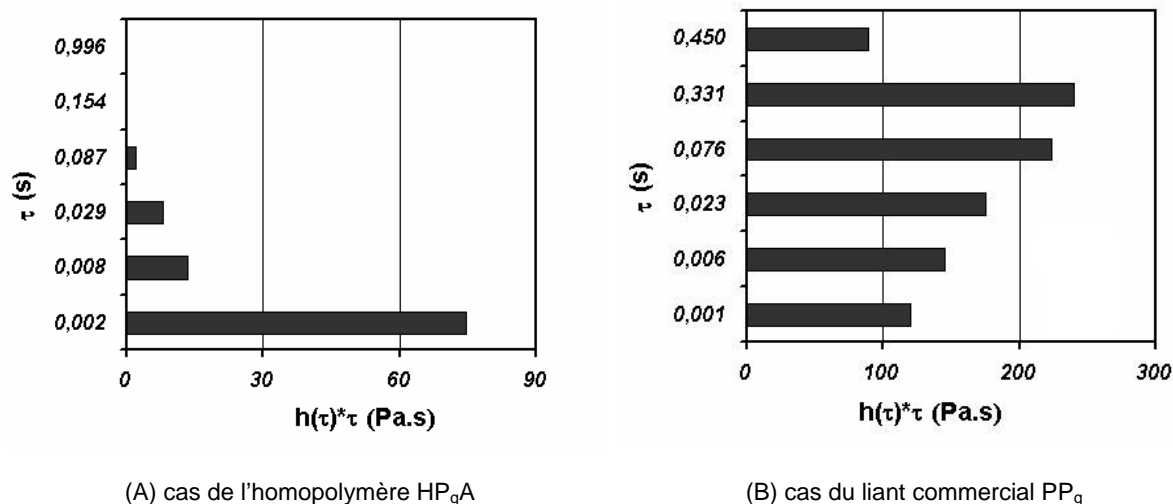
avec N le nombre de temps de relaxation choisis λ_i (6 ou 7) et H_i la contribution au module.

La distribution des temps de relaxation du liant commercial PP_g et d'un liant pur HP_gA est présentée Figures 2.5. Les autres spectres sont disponibles en Annexe 2. Les temps de relaxation, dont la contribution au module est la plus importante, correspondent au temps de relaxation moyen mesuré par la méthode Cole-Cole.

En examinant le cas du liant commercial et d'un greffé pur, on s'aperçoit que la distribution est plus large dans le cas du liant commercial (cf. Fig.2.5 (B)). Cette remarque s'applique aussi aux liants modèles. En effet, la présence de courtes chaînes greffées explique la contribution importante des temps « courts » ($\approx 0,001-0,006 \text{ s}$). Ces temps courts sont proches du temps de relaxation moyen des greffés purs (ex : $\tau_{moy}(\text{HPgA}) = 0,002\text{s}$), mesuré par la méthode Cole-Cole.

Dans les chapitres 4 et 5, nous utiliserons ces spectres pour déterminer un temps de relaxation caractéristique des chaînes greffées. En effet, seules les chaînes greffées nous intéressent car elles réagissent à l'interface pour former des liaisons avec la surface d'aluminium. Par conséquent, nous allons considérer que ce temps caractéristique correspond, en première approximation:

- au temps de relaxation moyen dans le cas des greffés purs (un seul temps majoritaire dans le spectre des temps de relaxation),
- au temps de relaxation le plus faible dans le cas des liants modèles, car les chaînes greffées sont les chaînes les plus courtes dans le mélange.



Figs.2.5 Distribution des temps
de relaxation (6 modes) à T=220°C

2.2.4 Conclusion

A partir des données rhéologiques, nous pouvons calculer l'évolution de la viscosité limite η_0 en fonction de la température (loi d'Arrhenius). Cette loi est utilisée dans le modèle 1D pour simuler l'étape d'étirage dans l'air (cf. chapitre 1). La détermination du temps de relaxation moyen τ_{moy} et des spectres de temps de relaxation permet de caractériser la viscoélasticité des différents polymères utilisés. Le caractère viscoélastique est variable d'un polymère à l'autre sur la gamme de température de l'étape d'étirage (220°C < T < 290°C). De plus, dans le cas des liants modèles, l'étude des spectres des temps de relaxation a révélé une contribution importante des faibles temps de relaxation. Ces temps « courts » seront ensuite utilisés pour étudier les phénomènes de relaxation et de diffusion des chaînes greffées au cours du refroidissement et leurs impacts sur les mécanismes d'adhésion (cf. chapitre 4).

2.3 Cristallisation

Pour tenir compte de la cristallisation dans le modèle de refroidissement, nous avons choisi le formalisme d'Ozawa [5] issu des modèles de cinétiques globales (cf. chapitre 1). Le but de ce paragraphe est d'expliquer ce choix et de décrire la démarche adoptée pour obtenir les coefficients de la loi d'Ozawa à partir des mesures par analyse enthalpique différentielle à compensation de puissance (DSC).

2.3.1 Etude bibliographique

Lors du refroidissement des polymères semi-cristallins, deux phénomènes peuvent être observés: la cristallisation primaire et la cristallisation secondaire. Lors de la cristallisation primaire, les entités cristallines apparaissent puis croissent, tandis que la cristallisation secondaire correspond à un perfectionnement des entités cristallines (épaississement des lamelles cristallines, par exemple) et à l'apparition de nouveaux cristaux au sein de la phase amorphe. Cette dernière est négligeable lors de forts refroidissements, compte tenu de sa cinétique lente.

Dans le cas de la cristallisation primaire, la germination peut être homogène (formation spontanée de germes au sein du matériau due à l'agitation thermique) ou hétérogène (germination à partir d'un substrat (impuretés, surface solide, nœuds de réticulation)). Dans la plupart des études, la germination hétérogène est prépondérante. Dans ce paragraphe, nous nous focaliserons principalement sur les méthodes de détermination des cinétiques globales anisothermes, utilisées pour modéliser la cristallisation dans le procédé d'extrusion de films à plat. Les principales techniques utilisées pour identifier les paramètres des lois sont :

- la microscopie optique : la vitesse de germination \dot{N}_A est déduite de la mesure de la densité de germes. A partir de \dot{N}_A , on calcule la fréquence d'activation q et le nombre initial de germes potentiels N_0 . La vitesse de croissance G est déduite de l'accroissement du rayon des sphérolites.
- et la DSC : mesure de l'évolution du taux de transformation, au cours du temps, en condition isotherme ou anisotherme.

2.3.1.1 Théories des cinétiques globales de cristallisation

Les lois de cristallisation proposées dans la littérature sont issues des travaux d'Avrami et Evans [1-4]. Leur approche est encore considérée comme l'une des plus importantes dans le domaine de la cristallisation. Elle est basée sur le postulat suivant : la cristallisation est amorcée à partir de l'activation de germes potentiels, puis les entités cristallines, ainsi formées, croissent en occupant un volume V jusqu'à ce que le volume disponible V_T soit rempli. La fraction volumique transformée α est alors définie de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{V(t)}{V_T} \quad (\text{Eq.2.4})$$

Le taux de cristallinité n'est jamais de 100%, compte tenu de la présence de phase amorphe entre les lamelles cristallines. Par contre, le taux de transformation tel que défini par Avrami [2-4] tend vers 1 quand le polymère est totalement transformé.

Dans leurs formulations initiales, les lois de cristallisation globale reposent sur les hypothèses suivantes :

- la répartition de germes initiaux potentiels N_0 est uniforme,
- le volume total V_T est constant,
- la transformation du polymère est supposée isocinétique : $G(T)/q(T) = C$ avec G la vitesse de croissance des entités, q la fréquence d'activation et C une constante.

Ainsi, le taux de transformation α et le nombre de germes activés N_A varient en fonction du temps selon les expressions:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\alpha'(t))$$

$$N_A(t) = N_0 \left(1 - \exp[-\eta(t)]\right) \quad \text{avec} \quad \eta(t) = \int_0^t q(u) du \quad (\text{Eq.2.5})$$

avec α' la fraction volumique étendue, N_A le nombre de germes activés au cours du temps et N_0 le nombre initial de germes potentiels. L'expression de N_A est valable dans l'hypothèse où les entités peuvent apparaître et croître en toute indépendance.

Dans le cas d'une croissance tridimensionnelle des entités (sphères), le paramètre α' a pour expression:

$$\alpha'(t) = \frac{1}{V_T} \frac{4\pi}{3} \int_0^t R^3(t, \tau) \frac{dN_A}{dt}(\tau) d\tau \quad (\text{Eq.2.6})$$

avec R le rayon à l'instant t d'une entité cristalline apparue à l'instant τ .

En utilisant l'expression de $N_A(t)$ (Eq.2.5), l'équation 2.6 devient:

$$\alpha'(t) = 8\pi N'_0 \left[\frac{G}{q} \right]^3 \left(\exp[-\eta(t)] - 1 + \eta(t) - \frac{\eta(t)^2}{2} + \frac{\eta(t)^3}{6} \right) \quad (\text{Eq.2.7})$$

Avec N'_0 la densité initiale de germes ($N'_0 = N_0/V_T$).

A partir de cette équation générale, il est possible de déterminer les expressions de $\alpha'(t)$ pour des conditions isothermes ou anisothermes:

Cas d'une cristallisation isotherme ($\eta(t) = qt$):

Nous retrouvons la théorie d'Avrami [2-4] sous sa forme simplifiée $\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n)$. Le coefficient n prend des valeurs entières dans les deux cas limites de cristallisation (germination sporadique et germination instantanée) (cf. Tableau 2.2) :

- germination sporadique (N_0 grand, q faible) : les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation, et la transformation en consomme peu ($N(t) \approx N_0$ avec N le nombre de germes activés). En réalisant un développement limité à l'ordre 4 de $\exp(-\eta(t))$, on trouve l'expression suivante pour $\alpha'(t)$:

$$\alpha'(t) \approx \frac{\pi}{3} N'_0 \left(\frac{G}{q} \right)^3 \eta(t)^4 \quad (\text{Eq.2.8})$$

- germination instantanée (q élevée):

$$\alpha'(t) \approx \frac{4\pi}{3} N'_0 \left(\frac{G}{q} \right)^3 \eta(t)^3 \quad (\text{Eq.2.9})$$

Dimension	Germination instantanée		Germination sporadique	
	n	k	n	k
sphère	3	$4\pi N'_0 G^3 / 3$	4	$\pi N'_0 G^4 / 3$

Tableau 2.2 Valeurs de l'exposant n et expressions du coefficients k (loi simplifiée d'Avrami): N'_0 est la densité initiale de germes potentiels et G est la vitesse de croissance des entités sphériques

Cas d'une cristallisation anisotherme:

Nous avons montré au chapitre 1 que le formalisme d'Ozawa [5] était bien adapté à la description de la cristallisation dans des procédés anisothermes comme l'extrusion de film (facilité d'implémentation et nombreuses données disponibles dans la littérature). Ozawa propose pour le taux de transformation α l'expression suivante :

$$\alpha(T, \dot{T}) = 1 - \exp \left[- \frac{\chi(T)}{|\dot{T}|^n} \right] \quad (\text{Eq.2.10})$$

avec \dot{T} la vitesse de refroidissement ($\dot{T} < 0$), $\chi(T)$ un paramètre dépendant de la température et n le coefficient d'Avrami.

L'expression théorique de $\chi(T)$ est déterminée dans les deux cas limites de cristallisation à partir des équations 2.8 et 2.9:

- Germination instantanée:

$$\chi(T) = \frac{4\pi}{3} N'_0 (T) \left[\int_T^{T_0^F} G(\Gamma) d\Gamma \right]^3 \quad (\text{Eq.2.11})$$

Le calcul théorique de $\chi(T)$ nécessite de connaître les expressions de la vitesse de croissance G, de la vitesse de germination \dot{N}_A ou de la densité initiale de germes potentiels N'_0 en fonction de la température.

- Germination sporadique:

$$\chi(T) = \frac{\pi}{3} \frac{\dot{N}_A(T)}{G(T)} \left[\int_T^{T_0^F} G(\Gamma) d\Gamma \right]^4 \quad (\text{Eq.2.12})$$

Avec \dot{N}_A la vitesse de germination et G la vitesse de croissance des entités

Expression de la vitesse de croissance :

La théorie de Hoffmann et al. [6-7] prévoit la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température:

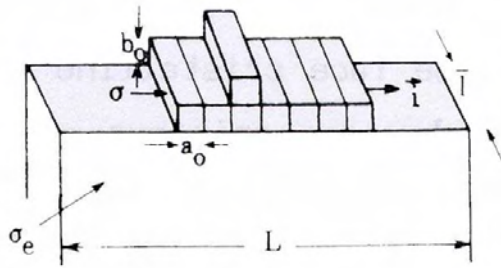
$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_F^0 - T)}\right) \text{ avec } T_\infty = T_g - 30 \quad (\text{Eq.2.13})$$

- La première exponentielle correspond au terme de transport : G_0 est un facteur préexponentiel, U^* est l'énergie d'activation pour le transport des chaînes vers les sites de cristallisation ($U^* \approx 6270$ J/mol) et T_g est la température de transition vitreuse.
- Le deuxième terme de l'équation (Eq.2.14) rend compte de la germination cristalline : K_g est un paramètre caractéristique du mécanisme de dépôt interfacial :

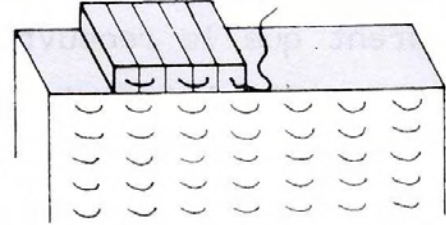
$$K_g = \frac{Y \cdot b \cdot \sigma \cdot \sigma_e T_F^0}{k \cdot \Delta H_F^0} \quad (\text{Eq.2.14})$$

avec Y une constante caractéristique du régime de croissance, ΔH_F^0 l'enthalpie de fusion d'un cristal, k la constante de Boltzmann, b l'épaisseur du segment macromoléculaire déposé, σ et σ_e les énergies de surface latérale et d'extrémité.

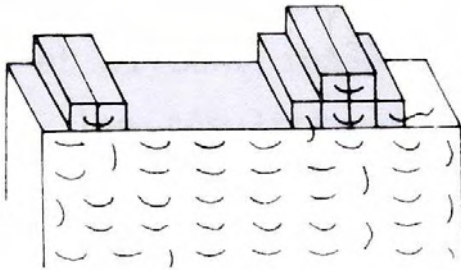
Trois régimes de croissance ont été identifiés par Hoffmann et al. [6-7] selon la température de cristallisation considérée (Figs.2.6).



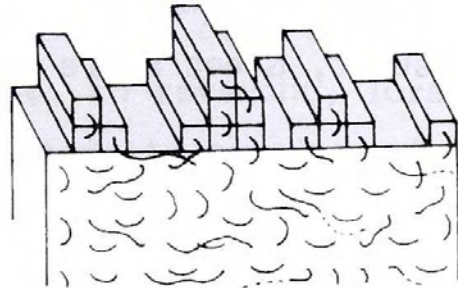
(A) Mécanisme de dépôt



(B) Régime I



(C) Régime II



(D) Régime III

Figs.2.6 Régimes de croissance de la théorie cinétique de Lauritzen-Hoffman

Pendant le régime I (cristallisation à hautes températures), la croissance du cristal se fait essentiellement par dépôt de couches successives sur la surface de germination secondaire ($Y = 4$). Par contre, pendant le régime II, les mécanismes de dépôt de nouvelles couches et le remplissage des couches déjà déposées sont en compétition ($Y = 2$). Enfin, dans le régime III (cristallisation à basses températures), la distance moyenne entre deux sites de germination, qui décroît avec la température de cristallisation, tend vers la largeur d'un segment moléculaire et le mécanisme de dépôt redevient alors majoritaire ($Y = 4$, comme pour le régime I).

L'équation 2.13 est essentiellement utilisée pour traiter des résultats de microscopie optique. Ces expériences permettent de mesurer la densité de germes activés et la croissance des sphérolites. En accord avec la théorie, la plupart des auteurs observent une vitesse de croissance différente selon le type de régime (Fig.2.7). Pour plus de précisions, on peut lire les travaux de Monasse [8-9] sur la cristallisation des polypropylènes et des polybutènes. La plupart du temps, seul le régime III est à considérer car les températures de cristallisation pendant les procédés de mise en œuvre sont faibles (forte surfusion).

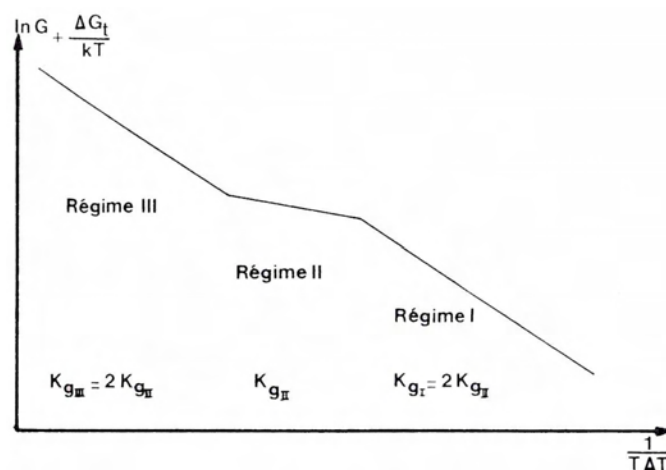


Fig.2.7 Thermodépendance de la cinétique de croissance pour chacun des trois régimes de croissance

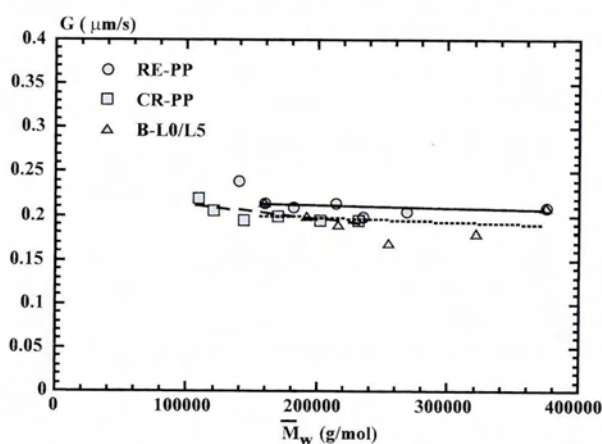


Fig.2.8 (A) Evolution de la vitesse de croissance G en fonction de la masse molaire (M_w) dans le cas de différents polypropylènes [10]

De plus, la vitesse de croissance $G(T)$ va dépendre de paramètres liés aux matériaux. En condition statique, elle ne dépend pas de la masse molaire (Fig.2.8 (A)) [10] mais de la nature du polypropylène (homopolymère ou copolymère) : la présence de segments éthylènes sur la chaîne principale perturbe la cristallisation dans le cas des copolymères (Fig.2.8 (B)). Dans le même ordre d'idée, d'autres défauts sur la chaîne peuvent jouer un rôle comme la tacticité (stéréorégularité).

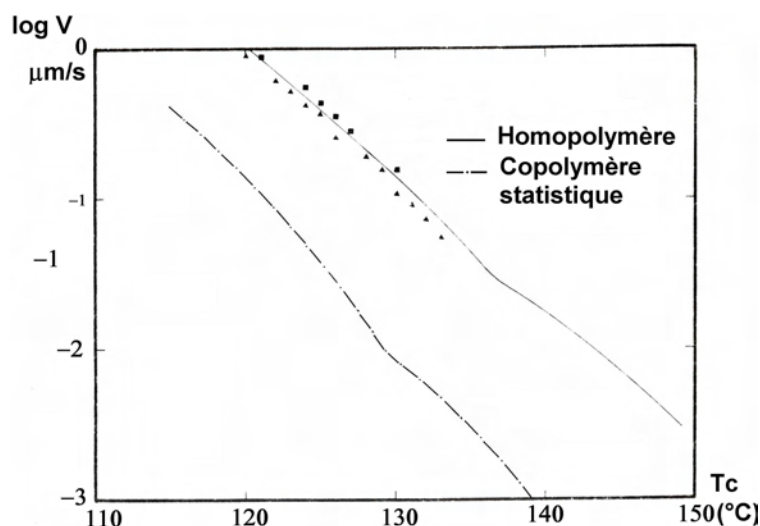


Fig.2.8 (B) Evolution de la vitesse de croissance G (ici V) en fonction de la température pour un homopolymère et un copolymère statistique [8]

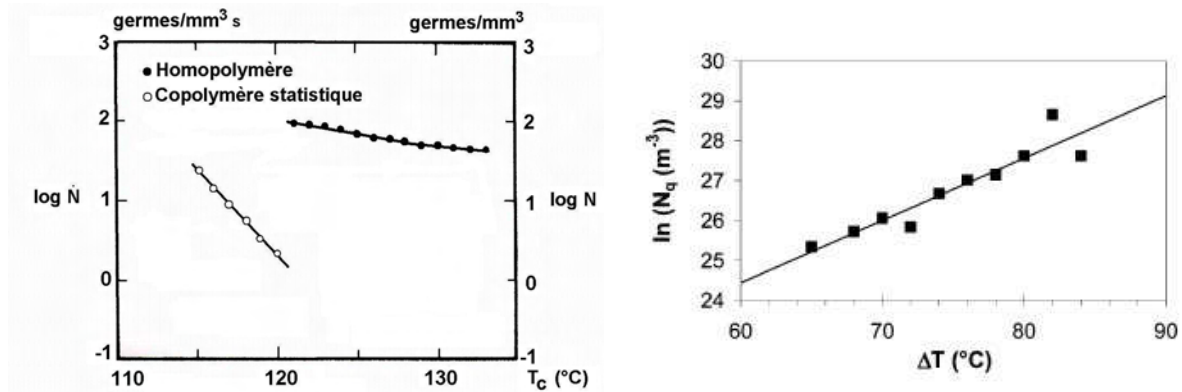
Expression de la vitesse de germination et de la densité initiale de germes :

La thermodépendance de la densité initiale de germes et de la vitesse de germination en fonction des caractéristiques des matériaux est plus complexe. Comme la germination est majoritairement hétérogène (i.e, à partir d'un substrat), la densité initiale de germes dépend fortement des impuretés présentes dans le polymère (résidus de catalyse, agents de germination...), de la nature des polymères dans le cas de mélanges et de l'histoire thermomécanique. Alors que la vitesse de croissance dépend essentiellement de la nature du polypropylène, la densité initiale de germes dépend de nombreux facteurs externes, et donc est une donnée propre à chaque matériau.

En première approximation, les auteurs supposent que le nombre initial de germes varie linéairement en fonction de la température (Fig.2.11) [15]. Néanmoins, d'autres auteurs décrivent les variations de N_0 et \dot{N}_A en fonction de la température de cristallisation par des lois exponentielles (Figs.2.9) [8, 11-13] :

$$\begin{aligned} \ln(\dot{N}_A(T)) &= aT + b \\ \ln(N_0(T)) &= bT + c \end{aligned} \quad (\text{Eq.2.15})$$

Toutes ces lois, choisies arbitrairement, sont des ajustements des résultats expérimentaux obtenus sur une certaine gamme de températures (généralement hautes) où l'on peut faire des cristallisations isothermes dans de bonnes conditions.



(A) Evolution de la densité de germes et de la vitesse de germination en fonction de la température de cristallisation [8]

(B) Evolution du nombre de germes en fonction de la surfusion ($\Delta T = T_F - T_c$) [11]

Fig.2.9 Evolution du nombre de germes activés en fonction de la température pour un homopolymère et un copolymère

2.3.1.2 Détermination expérimentale de la cinétique globale de cristallisation

Dans le cadre du formalisme d'Ozawa, les valeurs de $\chi(T)$ sont obtenues expérimentalement par DSC et ajustées en général par un polynôme de degré 4 [14-15] (cf. chapitre 1 paragraphe 1.3.1.2):

$$\ln(\chi(T)) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{Eq.2.16})$$

où A, B, C, D, E sont des constantes.

La figure 2.10 présente les points expérimentaux de $\ln(\chi(T))$ obtenus pour un polypropylène isotactique [15]. En DSC, nous ne sommes pas capables de reproduire les conditions de refroidissement subies par le film lors du procédé d'extrusion couchage :

- condition industrielle: $T_{CR1} = 25-50^\circ\text{C}$, $|\dot{T}| \approx$ plusieurs milliers de $^\circ\text{C}/\text{min}$,
- ligne d'extrusion couchage utilisée: plage élargie des températures des rouleaux de refroidissement $T_{CR1} = 25-100^\circ\text{C}$, $|\dot{T}| = 40$ à $8000^\circ\text{C}/\text{min}$,
- DSC: température de cristallisation $T = 90-130^\circ\text{C}$, $|\dot{T}| < 40^\circ\text{C}/\text{min}$.

Ainsi, les points expérimentaux obtenus par DSC ($|\dot{T}_{\max}| \leq 40^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) se situent largement en dehors de la « fenêtre procédé » ($20-100^\circ\text{C}$) (Fig.2.10).

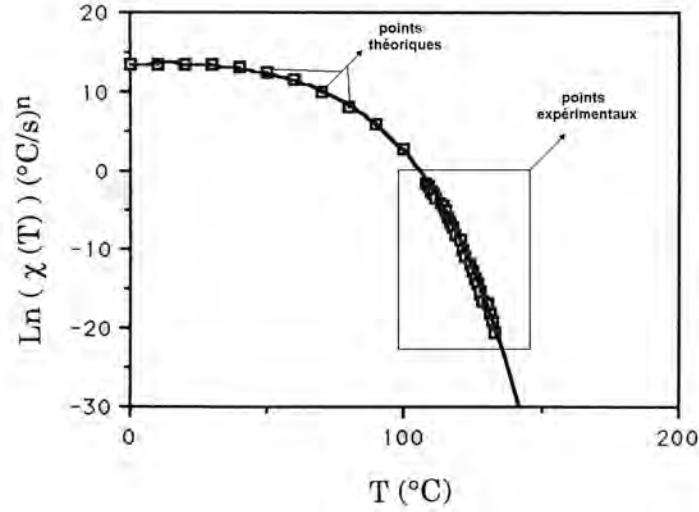


Fig.2.10 Exemple d'évolution de $\ln[\chi(T)]$ en fonction de T .

Résultats obtenus à partir de cristallisations anisothermes en DSC [15]

Peu d'instruments sont capables d'atteindre les très fortes vitesses de refroidissement représentatives d'un essai industriel. Brucato et al. [16] ont développé un appareil permettant de refroidir un film polymère de faible épaisseur (~ 50 - $100 \mu\text{m}$) par trempe et d'étudier la cristallisation par l'intermédiaire d'une source de lumière polarisée. Ils atteignent des vitesses de refroidissement de l'ordre de 200°C/s . Malgré les incertitudes inhérentes à la méthode de mesure (thermocouple placé près de l'échantillon), ils mesurent des températures de cristallisation de l'ordre de 80°C pour des vitesses de 50°C/s (T classique en DSC $> 100^\circ\text{C}$). Adamosky et al. [17] ont utilisé une technique basée sur des expériences de micro-calorimétrie à partir de films de très faibles épaisseurs (500 nm). Ils atteignent des vitesses de l'ordre 10000°C/min . Enfin, au sein de notre laboratoire, une technique basée sur la microscopie optique est en cours de développement afin d'étudier la croissance des sphérolites et les changements de phase à vitesses de refroidissement très élevées et contrôlées [34].

Malheureusement, il est peu aisé d'utiliser ces techniques car elles sont encore à l'état de développement. Par conséquent, il est nécessaire d'extrapoler les valeurs de $\ln(\chi(T))$ sur la plage de température correspondant au procédé. Dans le cadre du formalisme d'Ozawa, Duffo [15] a proposé la démarche suivante afin d'étendre la gamme de température balayée par les expériences en supposant le cas d'une germination instantanée (Tableau 2.2):

- La densité volumique de germes initiaux N'_0 est calculée à partir de Eq. 2.17 puis une valeur est extrapolée (linéairement) à une température proche des « conditions procédés » à partir des points expérimentaux de $\ln(\chi(T))$ et de l'expression de la vitesse de croissance (Eq.2.13) (Fig.2.11):

$$N'_0(T) = \frac{\chi(T)_{\text{exp}}}{\frac{4\pi}{3} \left[\int_T^{T_F^0} G(\Gamma) d\Gamma \right]^3} \quad (\text{Eq.2.17})$$

- Une valeur de N'_0 est déterminée pour une température réaliste (ici 75°C), puis des valeurs théoriques de $\chi(T)_{th}$ sont recalculées à partir des équations 2.11 et 2.13. Les coefficients de l'expression $\ln(\chi(T))$ (Eq.2.16) sont alors obtenus par régression polynomiale à partir des points théoriques $\ln(\chi(T))_{the}$ (faibles températures) et expérimentaux $\ln(\chi(T))_{exp}$ (hautes températures). La figure 2.10 montre un exemple de résolution dans le cas d'un homopolymère de masse molaire $M_w \approx 400$ kg/mol.

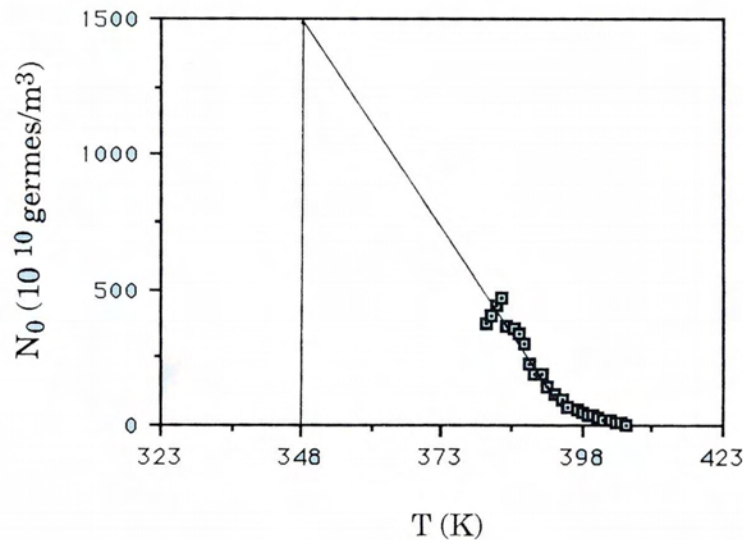


Fig.2.11 Evolution du nombre de germes en fonction de la température calculé à partir des valeurs de $\ln(\chi(T))$ [15]

2.3.1.3 Prise en compte de l'histoire thermomécanique

De nombreux travaux ont été réalisés pour étudier la cristallisation sous écoulement, principalement en cisaillement. Toutes ces études se basent sur des techniques telles que la rhéométrie [11, 18], la diffusion de la lumière [12], la diffraction des RX (grands angles WAXS ou petits angles SAXS) [19] ou la microscopie optique [10, 13, 19-21]. En général, deux types d'expériences sont réalisés : étude de la cristallisation sous écoulement (cas de l'injection) ou de la cristallisation induite après un écoulement (cas de l'extrusion de film à plat, cas de l'injection). A cette intention, de nombreux appareils ont été développés: des appareils imposant des vitesses de déformation caractéristiques des procédés [16, 23] ou des appareils dont l'histoire thermomécanique est mieux définie (rhéomètres modifiés [11, 18], appareils développés dans les laboratoires [10, 13, 19-22]) mais qui atteignent difficilement les conditions thermomécaniques des procédés.

Après un écoulement, la cristallisation est fortement accélérée, le nombre de germes et la vitesse de croissance augmentant avec le cisaillement (Figs. 2.12). De plus, la vitesse de croissance croît en fonction de la masse molaire, alors que l'effet est nul en condition statique (Figs.2.8 (A) et 2.13).

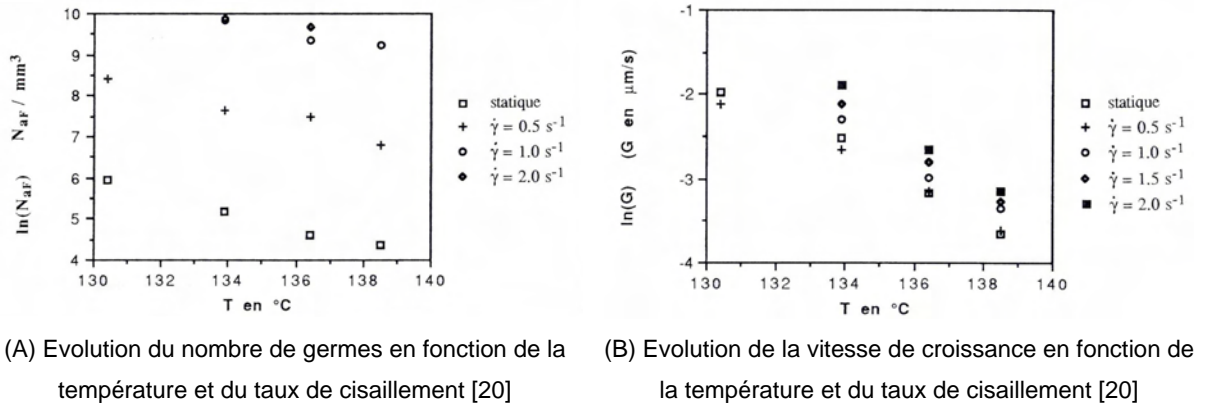


Fig.2.12 Evolution du nombre total de germes activés et de la vitesse de croissance.
Cas d'un homopolymère ($M_w=270 \text{ kg/mol}$) en fonction de la température et du taux de cisaillement

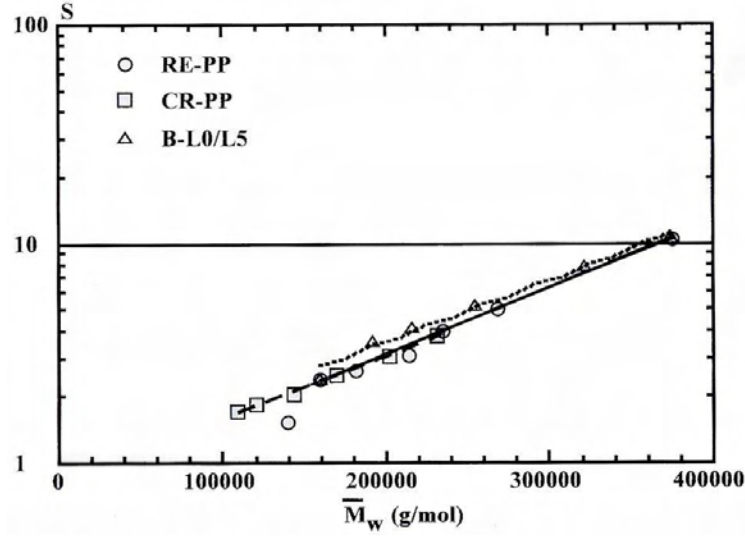


Fig.2.13 Evolution du rapport S (vitesse de croissance en cisaillement / vitesse de croissance statique) en fonction de la masse molaire de différents polypropylènes [10]

Pour tenir compte de l'effet de l'écoulement sur la cristallisation, les modèles les plus simples sont construits à partir de la théorie classique d'Avrami en augmentant le coefficient d'Avrami n de manière artificielle jusqu'à $n=6$ ou 7 [24], bien que la théorie prévoit des valeurs entières de 1 à 4 selon le type de germination. Pour tenir compte de l'écoulement, d'autres auteurs modifient directement le coefficient d'Avrami avec le taux de cisaillement [25], ou incluent un facteur d'orientation [26, 27].

Dans le cadre des modèles différentiels (cf. chapitre 1), il est nécessaire de connaître les variations de la densité de germes et de la fréquence d'activation en fonction du cisaillement. Tous les auteurs [13, 23, 27] partent de l'hypothèse suivante:

$$N = N_A + N_g \quad (\text{Eq.2.18})$$

avec N le nombre de germes activés total, N_A le nombre de germes activés en condition statique et N_g le nombre de germes activés induits par l'écoulement.

Certains des auteurs utilisent des lois empiriques pour connaître l'évolution de la densité de germes en fonction de l'écoulement [13, 28] alors que d'autres introduisent l'effet de l'orientation moléculaire sur la germination [23] (tableau 2.3). La forme mathématique de ces deux lois est identique, par contre le contenu physique que l'on met dans les termes est différent. De plus, l'effet de l'écoulement n'est introduit que dans l'évolution de N_g alors que la réalité est plus complexe car l'écoulement modifie à la fois le nombre de germe et leur vitesse de croissance G .

Loi empirique [13]	Loi tenant compte de l'écoulement [23]
$\frac{dN_g}{dt} = a\dot{\gamma}(A - N_g) \quad (\text{Eq.2.19})$ <p>Où $\dot{\gamma}$ est la taux de cisaillement, a et A sont des constantes ajustables.</p>	$\frac{dN_g}{dt} + \frac{1}{\lambda} N_g = f \quad (\text{Eq.2.20})$ <p>Où λ est le temps de relaxation et f une fonction tenant compte de l'effet de l'écoulement.</p>

Tableau 2.3 Types de loi pour calculer l'évolution de la densité de germes lors d'un écoulement

Dans le cadre du formalisme d'Ozawa, les auteurs proposent de modifier, pour tenir compte de l'écoulement, le paramètre $\ln(\chi(T))_{\text{exp}}$ en ajoutant une fonction supplémentaire $f(\dot{\gamma})$, dépendant du taux de cisaillement [20-21] :

$$\bullet \quad \ln(\chi(T, \dot{\gamma})) = \ln(\chi(T))_{\text{exp}} + f(\dot{\gamma}) \quad (\text{Eq.2.21})$$

avec $\ln(\chi(T))_{\text{exp}}$ la loi empirique issue des mesures expérimentales de DSC (sans écoulement).

Plusieurs expressions sont proposées pour $f(\dot{\gamma})$:

$$\bullet \quad f(\dot{\gamma}) = A[1 - \exp(-\tau_1 \dot{\gamma})] + \tau_2 \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.2.22})$$

$$\bullet \quad f(\dot{\gamma}) = 3 \ln(1 + q\dot{\gamma} + r\dot{\gamma}^2) \quad (\text{Eq.2.23})$$

avec A , τ_1 et τ_2 des paramètres dépendant de la masse molaire [20] ; et q et r des constantes déterminées expérimentalement pour un copolymère statistique ($M_w=270$ kg/mol) [21]. Toutes les valeurs des coefficients en fonction du type de matériau sont disponibles dans l'Annexe 3.

Ces modifications permettent de rendre compte de la cristallisation induite après un écoulement (cristallisation à plus hautes températures), sans connaître nécessairement l'évolution de la vitesse de croissance G ou de N_0 en fonction du taux de cisaillement. En réalité, la variation de ces facteurs est implicitement intégrée dans les fonctions $f(\dot{\gamma})$ des équations 2.22 et 2.23. Ces lois empiriques ont été utilisées avec succès pour modéliser la cristallisation dans les procédés de cast film [20] ou d'injection [21] du polypropylène.

Remarques :

1. Certains auteurs tiennent compte de la diminution d'entropie due à l'orientation moléculaire, ce qui modifie la température d'équilibre thermodynamique du polymère [29, 30]. Ces auteurs intègrent simplement cet effet dans les lois globales de cristallisation (modèle de type Ziabicki (cf. Chapitre 1)) [29] ou dans des modèles physiques plus complexes [30]. D'autres auteurs préconisent d'intégrer directement l'effet de l'orientation moléculaire sur les paramètres cinétiques tels que le nombre de germe activés, la fréquence d'activation ou la vitesse de croissance au lieu de modifier la température d'équilibre thermodynamique. En effet la loi classique qui lie son augmentation à la diminution d'entropie ΔS apparaît comme une hypothèse trop simplificatrice [31], car la modification de T_m^0 est en général trop faible pour expliquer les effets observés :

$$T_m = \frac{T_m^0}{1 - T_m^0 \frac{\Delta S^f}{\Delta H}} \quad (\text{Eq.2.24})$$

où T_m^0 est la température d'équilibre thermodynamique en condition statique et T_m la température de d'équilibre thermodynamique modifiée après écoulement.

2. L'écoulement est essentiellement élongationnel, dans le cas de l'extrusion de film à plat ou de l'extrusion couchage, et l'effet de l'élongation sur la cristallisation est plus important que l'effet du cisaillement. Ceci a été démontré expérimentalement par Monasse [32] et numériquement, si on introduit un effet du tenseur d'orientation sur T_m [33] ou dans une loi entropique [30]. Cependant, la plupart des études expérimentales sont réalisées en cisaillement et en première approximation, les auteurs (cas de l'extrusion de film à plat) supposent que l'effet de l'élongation est identique à celui du cisaillement [20].

2.3.1.3 Conclusion

Le nombre important de matériaux empêche une étude systématique de la cristallisation par microscopie optique en condition statique ou en écoulement. Par DSC, il est impossible de mesurer directement l'évolution de la vitesse de croissance et du nombre de germes en fonction de la température et la gamme de température ne couvre pas la totalité de la « fenêtre procédé ». Par conséquent, il est nécessaire d'extrapoler des valeurs de $\chi(T)$ pour des faibles températures en supposant une évolution linéaire ou exponentielle de la densité initiale de germes en fonction de la température. Malgré les incertitudes dues à cette extrapolation, cette méthode permet de comparer rapidement les polymères entre eux, en calculant de manière « réaliste » l'évolution du taux de transformation.

De même, pour tenir compte de l'effet de l'écoulement, la démarche la plus simple est d'utiliser des lois empiriques déterminées dans le cadre du formalisme d'Ozawa pour des homopolymères [20] ou

des copolymères [21], en supposant une équivalence entre le taux de cisaillement et le taux d'élongation. Ces lois permettent à la fois de tenir compte de l'effet de la masse molaire (et donc implicitement de l'orientation moléculaire et des phénomènes de relaxation) et de la nature du polypropylène (copolymère ou homopolymère).

Dans l'avenir, le développement de lois plus réalistes passe nécessairement par une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui induisent l'apparition des germes lors d'un écoulement et de la cristallisation à fortes vitesses de refroidissement. Ceci nécessitera un couplage entre des modèles micro-rhéologiques (calcul de l'orientation moléculaire) et les lois classiques de cristallisation.

2.3.2 Application aux matériaux de l'étude

2.3.2.1 Mesures DSC

La caractérisation de la cristallisation et de la fusion des polymères peut s'effectuer en considérant les échanges thermiques liés à ces processus. En effet, de la chaleur est dégagée lorsque le polymère cristallise (réaction exothermique) alors que le polymère absorbe de la chaleur lors de la fusion (réaction endothermique). L'analyse enthalpique différentielle, ou Differential Scanning Calorimetry (DSC), permet de mesurer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors de ces étapes, en appliquant le même programme de température à l'échantillon testé et à une référence inerte. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence (dw/dt) est enregistré.

L'appareil utilisé est un calorimètre PERKIN-ELMER DSC-7, composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement, au sein desquels sont disposées des capsules en aluminium contenant l'échantillon et la référence (capsule vide). Le calorimètre fonctionne sous balayage d'azote déshydraté afin de limiter la dégradation du polymère aux fortes températures. Il a été étalonné en température et en puissance avec un échantillon d'indium, de température et d'enthalpie de fusion connues ($T_F = 156,6\text{ °C}$; $\Delta H_F = 28,4\text{ J/g}$), placé dans les mêmes conditions que l'échantillon à étudier, lors d'un chauffage à 10 °C/min . La formule de correction, déterminée expérimentalement, est la suivante:

$$T_{\text{réelle}} = T_{\text{mesurée}} + 0,173 \times (10 - \dot{T}) \quad (\text{Eq.2.25})$$

avec \dot{T} la vitesse de variation de la température en °C/min . Elle est négative lors d'un refroidissement, nulle en condition isotherme, et positive lors d'un chauffage.

Les expériences de cristallisation ont été effectuées pour différentes vitesses de refroidissement \dot{T} de 40 ; 20 ; 10 ; 5 ; 2.5 ; 1.25 ; 0.63 °C/min selon le cycle thermique suivant :

- étape de fusion: montée en température à 10°C/min jusqu'à 210°C,
- étape de stabilisation: maintien de la température à 210°C pendant 5 min pour effacer le passé thermomécanique de l'échantillon,
- étape de cristallisation: descente en température à une vitesse de refroidissement variable \dot{T} jusqu'à 20°C,
- fin de l'expérience: stabilisation de la température à 20°C pendant 5 min.

A vitesse de refroidissement constante \dot{T} , la puissance dw/dt fournie par la DSC s'exprime par la relation (Eq.2.26) :

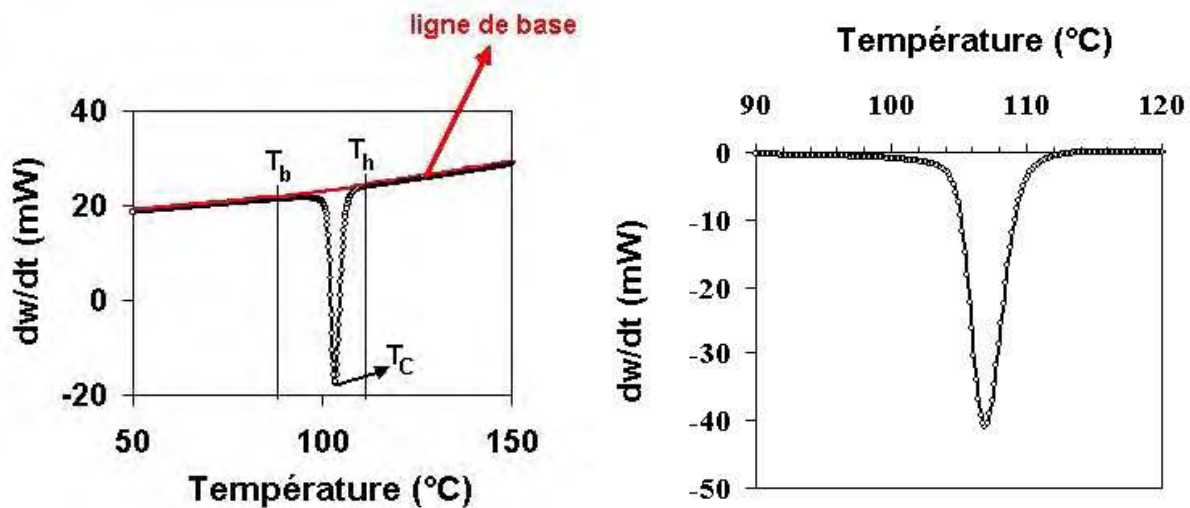
$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = m \left(C_p(T) + \frac{d(\Delta H)}{dT} \right) \dot{T} \quad (\text{Eq.2.26})$$

Avec C_p la capacité calorifique du matériau et ΔH l'enthalpie dégagée lors de la cristallisation.

En l'absence de toute transition, l'énergie fournie correspond à la variation de capacité calorifique du matériau (C_p) avec la température. Dans le cas où une transition du premier ordre (cristallisation ou fusion) se produit, l'énergie pour fournir la puissance nécessaire comprend en plus la variation d'enthalpie du matériau (ΔH). ΔH s'exprime alors par :

$$\Delta H(T) = \frac{1}{m\dot{T}} \int_T^{T_h} \frac{dw}{dt} dT - \int_T^{T_h} C_p(T) dT \quad (\text{Eq.2.27})$$

où T_h représente la température de début de cristallisation.



(A) avant soustraction de la ligne de base

(B) après soustraction de la ligne de base

Fig.2.14 Evolution de la puissance dégagée en fonction de la température

Cas de CoP- Vitesse de refroidissement de 10°C/min

(○) points expérimentaux et (—) ligne de base

L'enthalpie totale de cristallisation correspond donc à la surface de la courbe $dw/dt = f(T)$ après soustraction de la ligne de base (approximation de C_p par un polynôme d'ordre 2) (Figs.2.14). Cette surface est intégrée entre les températures de début (T_h) et de fin de cristallisation (T_b). La température de cristallisation, dénommée T_c , correspond à la température au sommet du pic de cristallisation. A partir de cette donnée, nous pouvons suivre l'évolution de $\alpha(T)$ par:

$$\alpha = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_{\max}} \quad (\text{Eq.2.28})$$

avec ΔH_{\max} l'enthalpie dégagée totale à la fin de la cristallisation.

2.3.2.2 Détermination des cinétiques de cristallisation

Les mesures de DSC à vitesses de refroidissement constantes permettent de suivre l'évolution de α en fonction de la température (Fig.2.15). Selon l'équation 2.10, $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ dépend linéairement de $\ln|\dot{T}|$ à une température de cristallisation donnée (Fig.2.16), et la pente de cette droite correspond au coefficient d'Avrami $n(T)$.

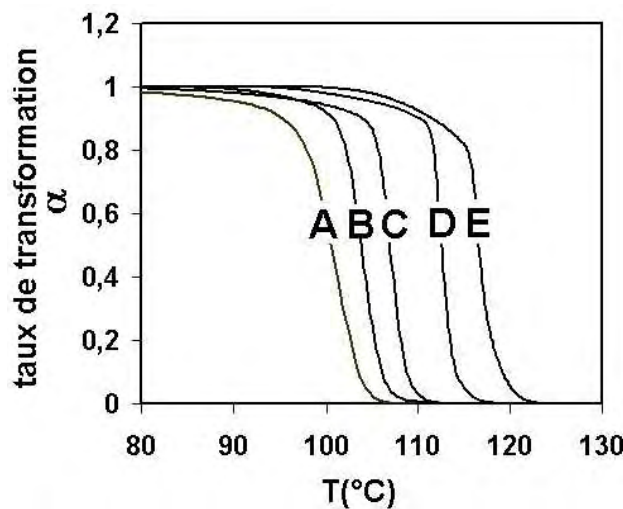


Fig.2.15 Evolution du taux de transformation α en fonction de T
pour plusieurs vitesses de refroidissement (cas CoP) :

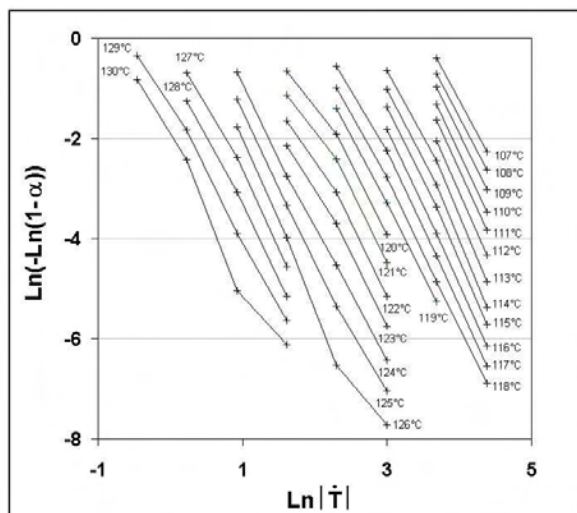
A : 40°C/min ; B : 20°C/min ; C : 10°C/min ; D : 2,5°C/min ; E : 0,63°C/min

(_) mesure expérimentales

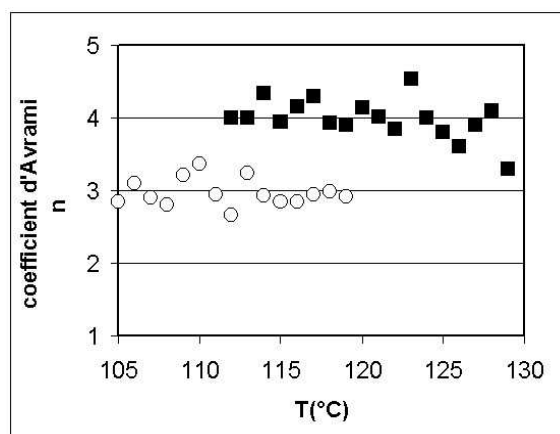
Une valeur moyenne $\langle n \rangle$ peut être déterminée. Selon les matériaux, la valeur de n diffère selon le type de germination (Fig.2.17) :

- germination instantanée $n = 3$: cas des matrices (base 1 et 2), du copolymère CoP, du liant commercial PP_g, du liant 7 et des greffés purs HP_gA et HP_gB,
- germination sporadique $n = 4$: cas des greffés purs HP_g1 à HP_g4, de CoP_g1 et CoP_g2 et des liants modèles correspondants (Liant 1 à 6).

Cependant, aucune explication précise n'a pu être apportée à cette différence de comportement.

Fig.2.16 Evolution de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en fonction de $\ln|\dot{T}|$

Cas de PPg

Fig.2.17 Evolution de n en fonction de T

(○) CoP et (■) Liant 7

Pour chaque température et pour une vitesse de refroidissement $|\dot{T}|$ constante, une valeur de $\ln(\chi(T))_{\text{exp}}$ peut être calculée (Fig.2.19):

$$\ln(\chi(T))_{\text{exp}} = \ln(-\ln(1-\alpha(T))) + \langle n \rangle \cdot \ln|\dot{T}| \quad (\text{Eq.2.29})$$

Afin de déterminer l'expression de $\ln(\chi(T))$ par régression polynomiale, des points théoriques à basses températures ont été ajoutés selon le protocole de Duffo [15] (voir paragraphe 2.3.1.2). Nous présenterons ici seulement quelques exemples pour les deux types de germination, l'ensemble des lois étant récapitulé en Annexe 3.

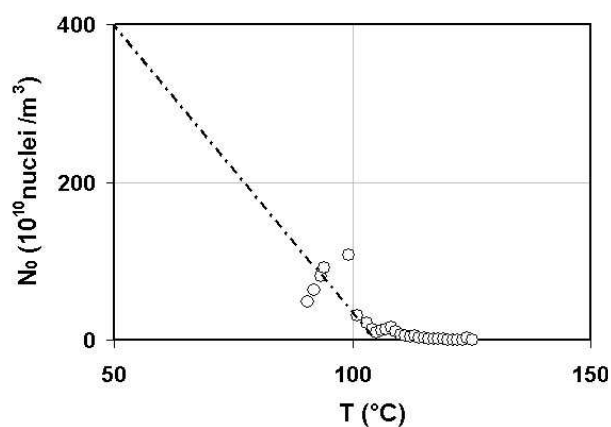
Cas d'une germination instantanée :

Selon le protocole, il est nécessaire d'extrapoler le nombre initial de germes potentiels N'_0 à partir de l'équation 2.17. La vitesse de croissance est calculée à partir de l'expression de Hoffmann et al. [6-7] (Eq.2.13). Les coefficients de cette loi sont récapitulés dans le cas d'un copolymère et d'un homopolymère dans le tableau 2.4.

	Copolymère	Homopolymère
$G_0(\text{m/s})$	1.7×10^4	36.3×10^4
$U^*(\text{J/mol})$	6270	6270
$T_\infty(^{\circ}\text{C})$	-51	-51
$K_g(\text{K}^2)$	5.39×10^5	7.28×10^5
$T_F(^{\circ}\text{C})$	184	208

Tableau 2.4 Paramètres de l'expression de la vitesse de croissance en fonction de la température [8]

La figure 2.18 présente l'évolution de N'_0 calculée à partir des valeurs expérimentales de $\chi(T)$ en fonction de la température dans le cas d'un copolymère (CoP).



Figs.2.18 Evolution de la densité initiale de germes N'_0 en fonction de T - Cas de CoP

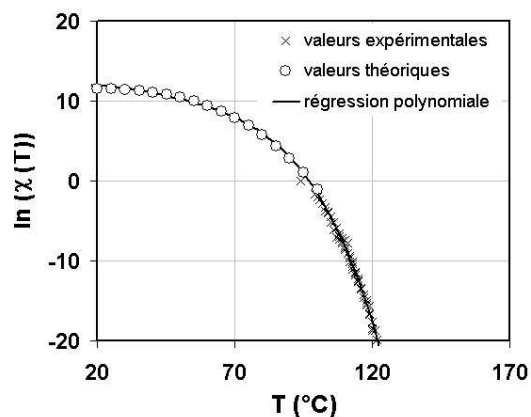


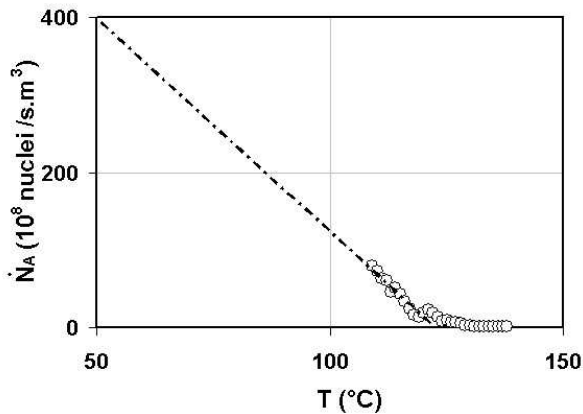
Fig.2.19 Calcul de l'expression de $\ln(\chi(T))$ en fonction de T par régression polynomiale - Cas de CoP

Une valeur de N'_0 est alors extrapolée à 50°C, une température de cristallisation classique atteinte en cast film. Arbitrairement, nous avons choisi d'extrapoler linéairement cette valeur : ce choix sera discuté ultérieurement dans le paragraphe 2.3.3. Des valeurs de $\ln(\chi(T))_{th}$ sont alors calculées à partir de l'expression Eq.2.11 en prenant comme valeur de N'_0 , la valeur extrapolée à basse température (50°C). Tous les points (théoriques et expérimentaux) sont rassemblés sur la même courbe afin de calculer l'expression de $\ln(\chi(T))$ sur une large gamme de températures par régression polynomiale (Fig.2.19).

Cas d'une germination sporadique :

Dans ce cas, il est nécessaire d'extrapoler la vitesse de germination \dot{N}_A à faibles températures à partir de l'équation 2.12. La figure 2.20 montre les résultats du calcul de \dot{N}_A à partir des valeurs expérimentales de $\chi(T)$ dans le cas d'un liant modèle (Liant 3).

La même démarche est adoptée pour calculer l'expression de $\ln(\chi(T))$ en extrapolant linéairement une valeur de \dot{N}_A à 50°C et en calculant des points théoriques à partir de l'équation 2.12 (Fig.2.21).



Figs.2.20 Evolution de la vitesse de germination en fonction de T - Cas du Liant 3

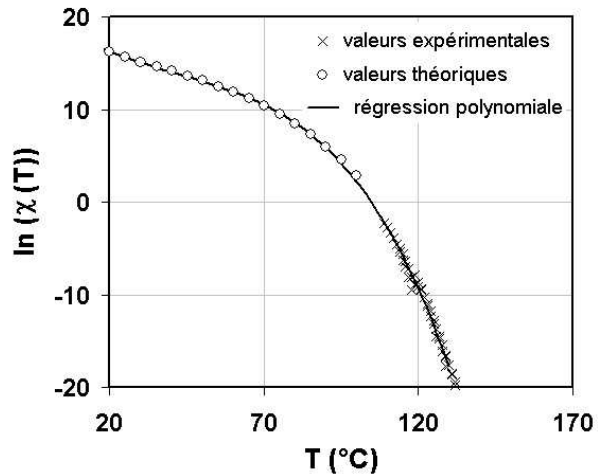


Fig.2.21 Calcul de l'expression de $\text{Ln}(\chi(T))$ en fonction de T par régression polynomiale - Cas du Liant 3

2.3.3 Pertinence des lois de cristallisation

Lors de nos essais, les films polymères ont cristallisé dans l'intervalle de température $[50-110^\circ\text{C}]$, les vitesses de refroidissement atteintes au moment de la cristallisation étant comprises entre $40^\circ\text{C}/\text{min}$ et $8000^\circ\text{C}/\text{min}$. A partir de ce constat, seules certaines conditions correspondent aux conditions atteintes par DSC. Il est donc important de vérifier la pertinence des lois de cristallisation sur une large gamme de températures et de répondre aux questions suivantes :

- est-ce que les différentes lois de cristallisation permettent de retrouver les résultats expérimentaux en conditions statiques et à hautes températures ?
- est-ce que l'extrapolation de $\text{Ln}(\chi(T))$ pour des faibles températures et l'usage d'une loi empirique tenant compte de l'étréage donnent des résultats comparables au peu de données disponibles dans la littérature ?

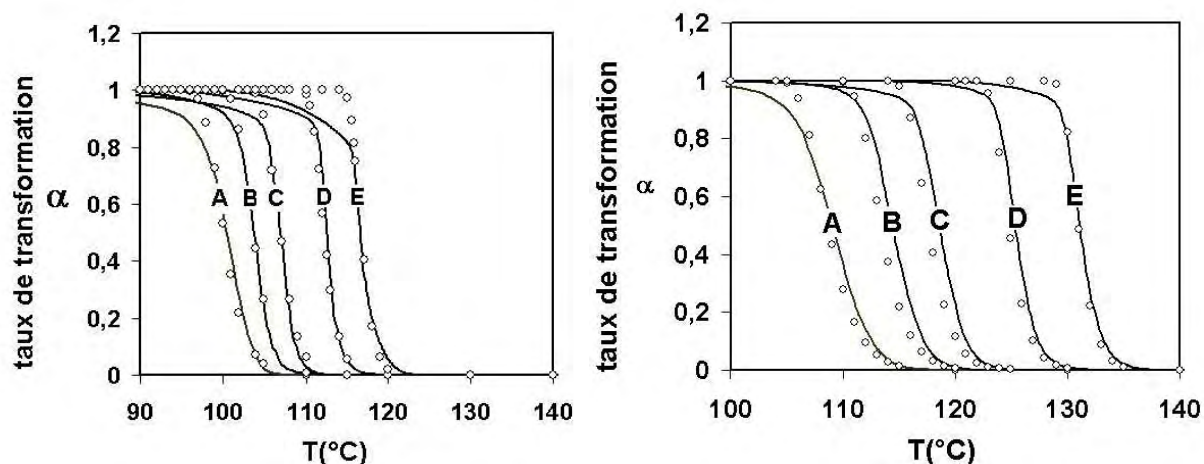
Cristallisation à une température $T \in [100-130^\circ\text{C}]$:

A hautes températures l'ensemble des lois donne des résultats proches des résultats expérimentaux. Afin d'illustrer ce propos, les figures 2.22 (A) et (B) présentent l'évolution du taux de transformation expérimental et calculé dans le cas d'une germination homogène et d'une germination sporadique. Comme prévu, la modélisation s'applique parfaitement sur la majeure partie de la cristallisation ($\alpha < 0,8-0,9$), et s'écarte de l'expérience quand la cristallisation secondaire intervient.

Cristallisation à une température $T < 100^\circ\text{C}$:

Pour des températures situées hors du domaine expérimental ($T_c(\text{DSC}) < 100^\circ\text{C}$), la détermination des lois de cristallisation repose essentiellement sur l'hypothèse de la formation d'une phase cristalline unique (pas de présence de phase smectique) et sur l'extrapolation de la densité initiale de germes

N'_0 ou de la vitesse de germination \dot{N}_A à faibles températures. Nous avons choisi délibérément d'extrapoler ces valeurs linéairement et non pas exponentiellement comme le préconisent certains auteurs [8, 11-13]. En effet, en utilisant ce type d'extrapolation, le nombre de germes tend vers l'infini pour des faibles températures et le paramètre $\ln(\chi(T))$ croît continuellement quand la température décroît (Figs.2.23).



(A) Cas d'une germination instantanée (CoP)

(B) Cas d'une germination sporadique (Liant 3)

Figs.2.22 Evolution du taux de transformation α en fonction de T
pour plusieurs vitesses de refroidissement:

A : 40°C/min ; B : 20°C/min ; C : 10°C/min ; D : 2,5°C/min ; E : 0,63°C/min

(○) loi d'Ozawa déterminée à partir des mesures DSC et (—) points expérimentaux

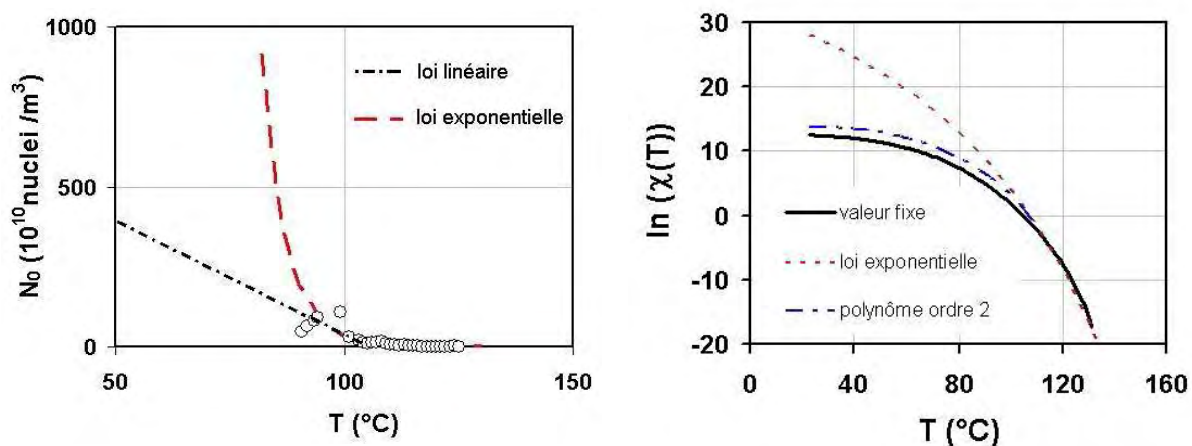
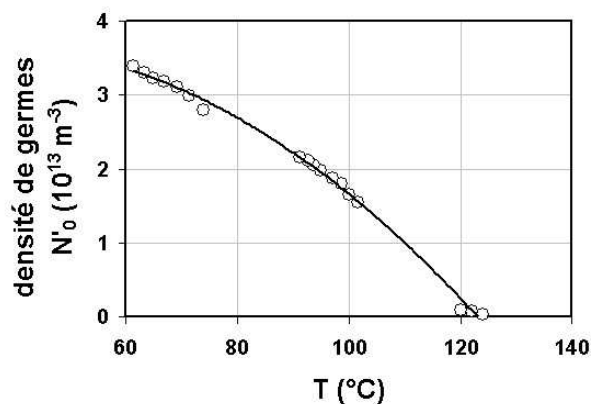


Fig.2.23 (A) Extrapolation des valeurs de N'_0 .
Comparaison entre une loi linéaire et exponentielle

Fig.2.23 (B) Calcul de $\ln(\chi(T))$ à partir de différentes
expressions de N'_0 :
(—) valeur fixée à 50°C, (— —) loi exponentielle,
(— · —) polynôme d'ordre 2

Or le phénomène le plus probable est une saturation du nombre de germes activés à basse température et non pas une croissance infinie du nombre de germes. Les dernières expériences réalisées au sein de notre laboratoire par Da Passano [34], à très fortes vitesses de refroidissement ($|\dot{T}| > 1000^\circ\text{C}/\text{min}$), semblent aller dans ce sens (Fig.2.24). Ces résultats récents montrent que:

- le nombre de germes activés sature pour des températures inférieures à $60\text{--}70^\circ\text{C}$, et une régression polynomiale d'ordre 2 est suffisante pour décrire l'évolution de N'_0 jusqu'à 50°C . En comparant les évolutions de $\ln(\chi(T))$ théorique calculées à partir de diverses expressions de $N'_0(T)$, on s'aperçoit que fixer une valeur de N'_0 (à 50°C) ou utiliser une loi polynomiale donne des résultats similaires contrairement à une loi exponentielle qui ne prévoit aucun effet de saturation (Fig.2.23 (B)).
- une phase cristalline stable (ici la phase α) se forme toujours pour des températures de cristallisation très basses ($< 60^\circ\text{C}$). Nous avons aussi remarqué le même phénomène lors des essais d'extrusion couchage (voir paragraphe 2.4.2): la phase métastable (smectique) ne se forme que dans le cas de trempes très sévères. Pour des températures de cristallisation supérieures à 50°C , la structure est essentiellement composée de la même phase cristalline.
- les températures de cristallisation atteintes sont de l'ordre de 65°C à une vitesse de refroidissement de $1200^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figs.2.24 Evolution de la densité de germes en fonction de T
pour plusieurs vitesses de refroidissement:
(○) points expérimentaux et (—) régression polynomiale d'ordre 2 [34]

A partir de ces constats, l'extrapolation des valeurs de $\ln(\chi(T))$ est valable tant que les hypothèses des théories de cinétiques globales (i.e, hypothèse d'une croissance sphérolitique) sont respectées, ce qui semble le cas jusqu'à $50\text{--}60^\circ\text{C}$. En dessous de ces températures, la question reste encore ouverte en raison de la possible formation d'une phase métastable ou l'évolution méconnue du nombre de germes (brutale augmentation, stagnation ou diminution ?). Par conséquent, la modélisation de la cristallisation dans le cadre des théories d'Avrami et Evans est valable tant que les températures sont

supérieures à 50°C. Il est intéressant de noter que c'est le cas de toutes les conditions d'extrusion sauf pour l'essai 246 où la température du premier rouleau est fixée à 25°C.

Effet du passé thermomécanique:

L'introduction de l'effet d'étirage permet de prendre en compte l'impact thermomécanique du procédé sur la cristallisation. Nous présentons dans les tableaux 2.5 (A), (B) et (C) les températures de cristallisation calculées à partir des lois de cristallisation pour différents polymères, différentes vitesses de refroidissement et différents taux d'élongation.

		vitesse de refroidissement (°C/min)		
		2,5	1200	3000
Base 1	Température de cristallisation T _c (°C)	123,5	72,5	50
CoP		112	65	35
Liant 3		126,5	67	35

(A) Homopolymère (Base 1, liant 3) ; Copolymère (CoP)

			vitesse de refroidissement (°C/min)		
			2,5	1200	3000
taux d'étirage $\dot{\alpha}$ (s ⁻¹)	0	Température de cristallisation T _c (°C)	123,5	72,5	50
	1		125	78	59
	8,5		129	91,5	80

			vitesse de refroidissement (°C/min)		
			2,5	1200	3000
taux d'étirage $\dot{\alpha}$ (s ⁻¹)	0	Température de cristallisation T _c (°C)	123,5	72,5	50
	1		129	91,5	80
	8,5		133	101,5	93

(B) Base 1 M_w ≈ 200 kg/mol

(C) Base 2 M_w ≈ 400 kg/mol

Tableau 2.6 Température de cristallisation ($\alpha = 0.5$) calculée à partir des lois d'Ozawa pour plusieurs vitesses de refroidissement

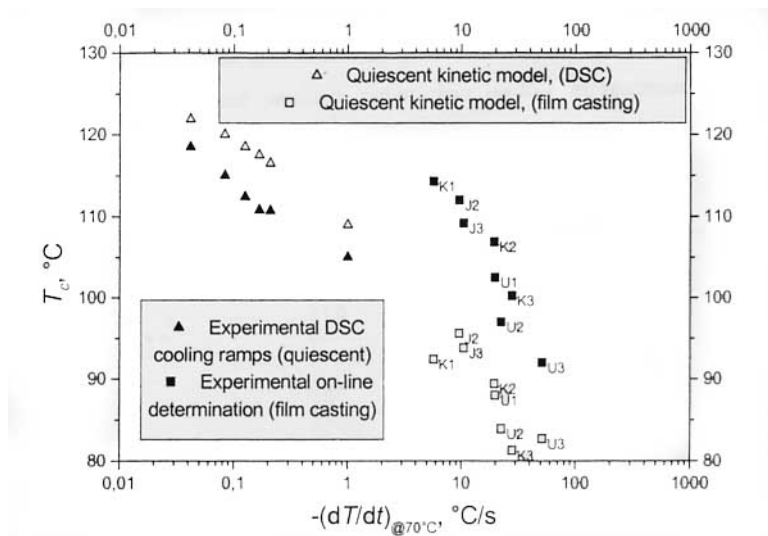
(A) Effet de la structure moléculaire (Copolymère, Homopolymère)

(B) et (C) Effet de l'étirage d'après l'équation (2.22)

Plusieurs résultats intéressants sont à noter :

- La différence importante de température de cristallisation entre un homopolymère et un copolymère observée en DSC est respectée pour des fortes vitesses de refroidissement dans le cas d'une germination instantanée (Base 1 et CoP). L'effet de la vitesse de refroidissement dans le cas d'une germination sporadique est plus important (Liant 3).

- La température de cristallisation est de l'ordre de 65-70°C pour une vitesse de refroidissement de 1200°C/min en condition statique. Ces valeurs sont proches de celles observées par Da Passano [34], mais plus faibles que celles mesurées par Titomanlio et Lamberti [35].
- Pour un taux d'élongation $\dot{\alpha}$ de 1 s⁻¹, la différence de température de cristallisation est de l'ordre de 10 à 30°C en fonction de la masse molaire pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 3000°C/min. Lamberti et Titomanlio [35] observent un décalage de l'ordre de 15°C, pour un taux d'étirage similaire ou inférieur, entre les prédictions de leur modèle de cristallisation statique et des expériences en cast film (Fig.2.25).



Figs.2.25 Evolution de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement pour un polypropylène isotactique ($M_w \approx 480$ kg/mol) [35]

L'élargissement de la fenêtre expérimentale et l'introduction de l'effet d'étirage permettent donc de retrouver par le calcul les tendances décrites dans la littérature, telle que l'importance de la masse molaire ou de la nature du polypropylène. Nous verrons par la suite que la corrélation entre le passé thermomécanique (cristallisation, champ de température) et les structures cristallines observées est remarquable (chapitre 4).

Limites :

Il est difficile de différencier le comportement de polymères dont les températures de cristallisation sont proches à cause des incertitudes inhérentes au protocole de détermination des lois de cristallisation. C'est pourquoi la cristallisation de certains polymères est approximée par la même loi (cf. Annexe 3). De plus, les valeurs de N'_0 extrapolées semblent un peu faibles par rapport à la littérature [8, 11, 21, 34] :

- A 120°C : $5 \cdot 10^9 < N'_0 < 10^{10} \text{ m}^{-3}$ au lieu de $N'_0 \approx 2 \cdot 5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$ [8, 11, 21, 34],
- A 50°C : $10^{11} < N'_0 < 4 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$ au lieu de $N'_0 \approx 3 \cdot 4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ [34].

Cette différence est imputable à la valeur du préfacteur G_0 utilisé dans l'expression de la vitesse de croissance. Une erreur sur G_0 , relevée sur un graphique [8], va modifier la vitesse de croissance $G(T)$ et par conséquent la densité de germes N'_0 , ce qui en atténue l'impact sur le calcul de $\ln(\chi(T))_{th}$.

2.3.4 Conclusion

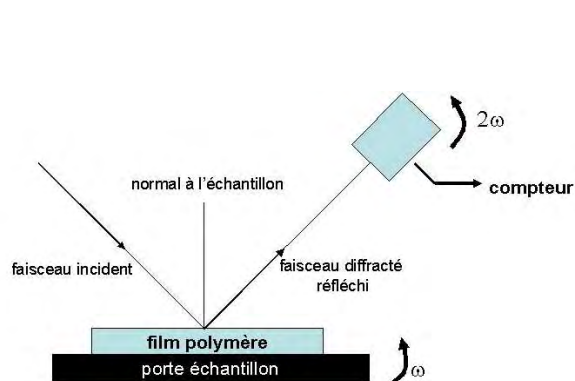
A partir des données expérimentales mesurées par DSC, les cinétiques de cristallisation, utilisées dans le modèle de refroidissement, ont été déterminées. Nous avons remarqué que les polymères cristallisent selon 2 modes de germination, instantanée ou sporadique. En élargissement la fenêtre expérimentale (ajout de valeurs théoriques de $\ln(\chi(T))$) et en introduisant l'effet de l'écoulement, nous retrouvons par le calcul des températures de cristallisation proches des expériences. Il me semble que la loi d'Ozawa (ou celle de Nakamura) rendent bien compte de la réalité malgré leur caractère macroscopique et les nombreuses approximations effectuées. Des lois plus complexes pourraient être introduites (cf chapitre 1) mais un certain nombre de recherches supplémentaires seraient nécessaires pour qu'elles apportent des informations supplémentaires vis-à-vis d'un modèle de type Ozawa (plus adaptées pour la modélisation de l'injection). Par conséquent, nous utiliserons ces lois pour simuler le procédé d'extrusion couchage sauf dans les cas particuliers de trempe sévère à cause de la formation d'une phase métastable. De plus, l'effet de la température de cristallisation sur l'adhésion pourra être étudié si les différences entre les matériaux sont suffisamment importantes.

2.4 Caractérisation de la microstructure des films polymères

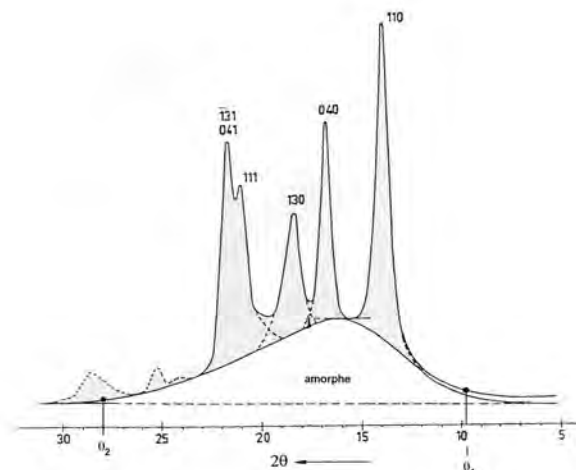
Afin d'étudier la microstructure des films, plusieurs techniques ont été utilisées, comme la diffraction des rayons X, la microscopie optique ou les mesures de biréfringence. Le but est d'observer l'impact des conditions de refroidissement sur la microstructure des films. Ces observations permettront aussi de valider le cadre théorique choisi pour déterminer les cinétiques de cristallisation ainsi que les simulations réalisées à partir du modèle de refroidissement (cf. chapitre 4).

2.4.1 Détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X

La caractérisation des différentes phases cristallines ainsi que la mesure du taux de cristallinité moyen ont été réalisées par diffraction des rayons X aux grands angles. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un appareil Panalytical Expert-Pro équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur (rayonnement monochromatique $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$). Pour les mesures de cristallinité, l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ est mesurée en réflexion en utilisant un montage de Bragg-Brentano (Fig.2.26(A)).



Figs.2.26 (A) Schéma de principe d'un diffractomètre-
Montage en réflexion



Figs.2.26 (B) Principe de la méthode de
Hermans et Weidinger [36]

Le taux de cristallinité moyen X_c a été calculé par la méthode d'Hermans et Weidinger [36] (Fig.2.26 (B)) :

$$X_c = \frac{1}{1 + \frac{p \cdot I_a}{q \cdot I_c}} \quad \text{avec} \quad \frac{p}{q} = \frac{I_{100\% \text{ crist.}}}{I_{100\% \text{ am.}}} = 1.297 \quad (\text{cas de PP}) \quad (\text{Eq.2.30})$$

Les intensités I_c et I_a correspondent respectivement à la somme des intensités des 4 ou 5 pics principaux compris entre $2\theta_1=9.8^\circ$ et $2\theta_2=28^\circ$, et à l'intensité de la phase amorphe (halo diffus).

		Pics	2θ	AS	FWHM					
Phase cristalline	Phase α	110	14.03	5	-	Phase smectique				
		040	16.86	5	-					
		130	18.48	5	-					
		111	21.22	5	-					
		1̄31	21.94	5	-					
	Phase β	041								
		300	16.00	5	-	Phase amorphe		18	-	11

Tableau 2.6 Spectre des rayons X : Angles de diffraction des plans cristallins pour les différentes phases cristallines (α, β et smectique) et décomposition des pics (asymétrie AS et largeur à mi- hauteur des pics (FWHM))

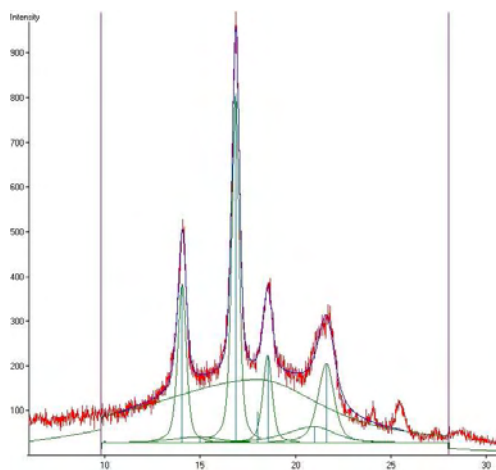
Hermans et Weidinger ont publié les valeurs des coefficients p et q pour calculer le taux de cristallinité du polyéthylène, du polystyrène isotactique et du polypropylène [36]. Pour déterminer les intensités I_a et I_c , nous avons décomposé les spectres RX à l'aide de fonctions pseudo-Voigt (mélange 50% gaussienne-50% lorentzienne) (tableau 2.6 et Figs.2.27).

Cette méthode globale ne permet pas d'analyser séparément les deux couches (CoP/liant) du film polymère. Le taux de cristallinité est alors le taux moyen calculé sur l'épaisseur totale du film polymère (80 μm). Dans le calcul de X_c , la contribution de la phase smectique est ajoutée à l'intensité de l'amorphe, cette phase n'étant pas considérée comme cristalline. Nous pouvons aussi déterminer le pourcentage de phase β C_β à partir de l'expression suivante :

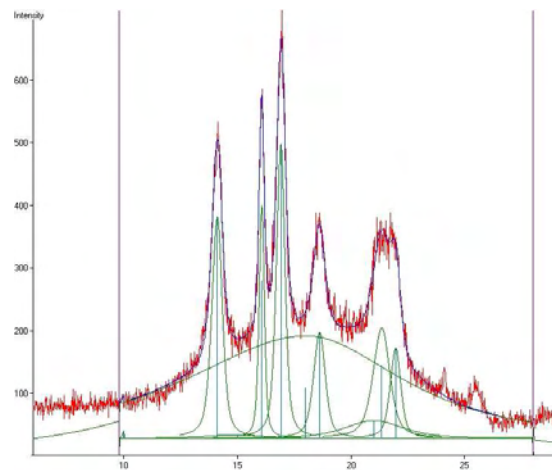
$$C_\beta = \frac{I_\beta}{I_{110} + I_\beta + I_{040} + I_{130}} \text{ avec } I_{abc} \text{ l'intensité des raies (abc)} \quad (\text{Eq.2.31})$$

En fonction du trajet thermique, différentes phases cristallines sont identifiables (Figs.2.27) [37]:

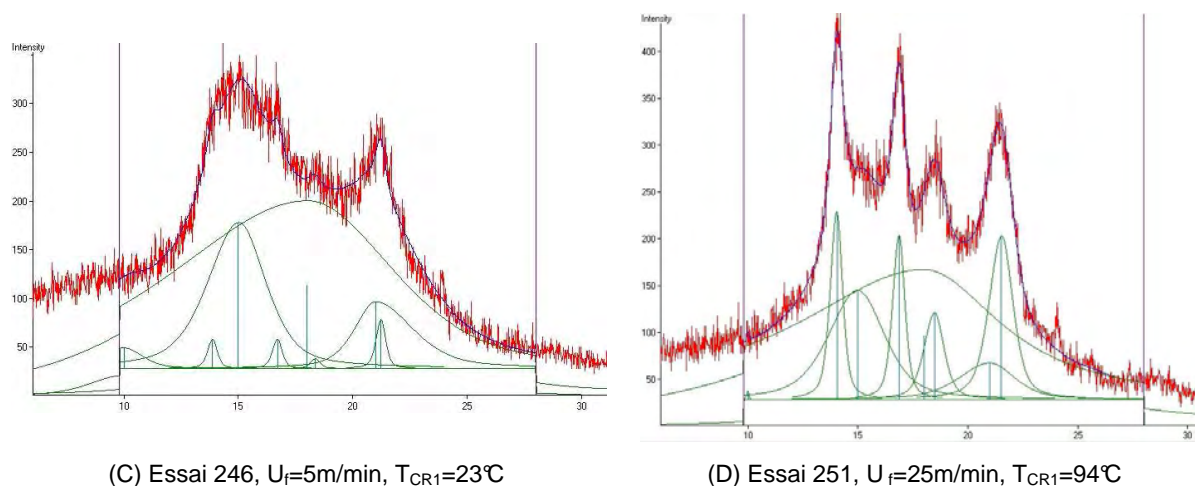
- la phase α : la structure de cette phase est de type monoclinique. En diffraction des rayons X, 4 ou 5 pics correspondant à des familles de plans cristallins sont visibles sur les spectres (Fig.2.27 (A)).
- la phase β : cette phase moins courante, correspondant à une structure hexagonale, apparaît lors de cristallisation à l'état fondu pour des températures comprises entre 100-130°C. Souvent en présence de phase α , la phase β se caractérise sur les spectres RX par un pic supplémentaire vers 16° (en 2θ) (Fig.2.27 (B)).
- la phase smectique : cette phase métastable apparaît lors d'une trempe sévère. Des expériences de diffraction des rayons X ont montré qu'elle était partiellement ordonnée et se distinguait sur les spectres RX par deux pics diffus vers 18 et 21° (Fig.2.27 (C)). Selon les conditions thermiques, la phase smectique peut aussi se retrouver en présence de phases cristallines (α ou $\alpha+\beta$) (Fig.2.27 (D)). Lors de ces essais, le film polymère commence à cristalliser au dessus de 90°C sur le premier rouleau CR1 puis est trempé sur un second rouleau froid (CR2).



(A) Essai 247, $U_f=5\text{m/min}$, $T_{CR1}=90^\circ\text{C}$



(B) Essai 253, $U_f=5\text{m/min}$, $T_{CR1}=103^\circ\text{C}$



Figs.2.27 Décomposition des spectres RX

Les taux de cristallinité moyens sont compris entre 5 et 40% dans les cas d'une structure CoP/PP_g/Al (Tableau 2.7). Ces faibles taux s'expliquent par l'importance de la couche de structure (60 μm) composée d'un copolymère statistique dont le taux de cristallinité est toujours plus faible que celui d'un homopolymère.

Essais	T_{CR1}	T_{CR2}	phases cristallines	$X_c (\%) \pm 3$
244	56	20	α	30
245	70	26	α	30
246	23	14	smectic	5
247	92	16	α	37
248	100	25	smectic + α	23
249	105	21	α	41
251	94	22	smectic + α	21
252	75	15	α	36
253	103	18	$\alpha + \beta$	36
254	120	22	α	40

Tableau 2.7 Taux de cristallinité pour diverses conditions de procédés.
Structure CoP/PP_g/Aluminium – T_{CR1} et T_{CR2} sont les températures surfaciques
des rouleaux de refroidissement CR1 et CR2

2.4.2 Observation de la structure des films par microscopie optique

Des coupes ont été réalisées dans l'épaisseur des films à l'aide d'un ultramicrotome cryogénique dans le sens d'extrusion des films (Fig.2.28). Les échantillons (dimensions : épaisseur = 2.5 μm ; largeur = 80 μm et longueur = 5 mm) sont placés entre deux lames de verre en présence d'un liquide dont l'indice de réfraction est proche de celui du polymère. Les morphologies sont observées à l'aide d'un microscope optique à transmission (Leica DMRX) équipé d'une lame de gypse placée entre des polariseurs croisés

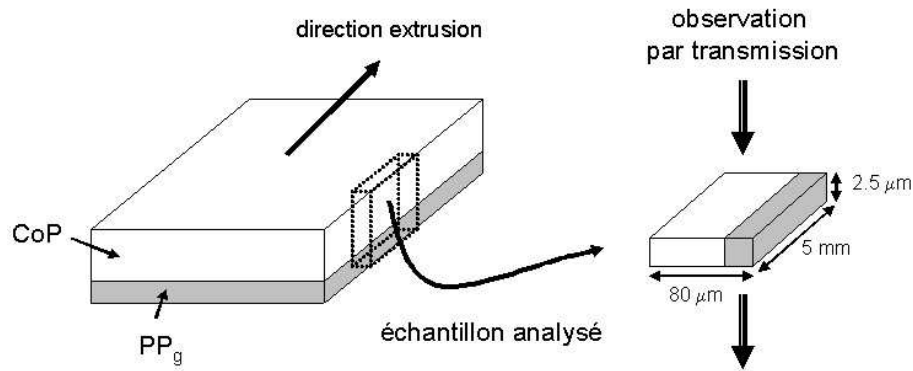


Fig.2.28 Schéma de principe des coupes au microtome et sens d'observation

Seules les structures multicouches CoP/PP_g/Aluminium ou PS/CoP/PP_g/Aluminium ont été étudiées. A cause du refroidissement dissymétrique des structures multicouches (cf. chapitres 1 et 4), la morphologie des films est très hétérogène quelles que soient les conditions de procédé. Les observations par microscopie optique nous ont permis d'illustrer ce phénomène (cf. Figs.2.29).

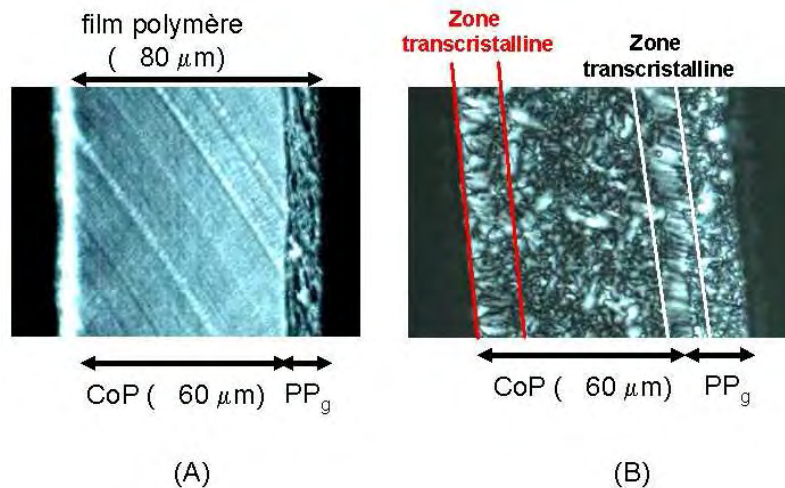


Fig.2.29 Observations par microscopie optique de la morphologie des films dans l'épaisseur
(A) essai 246 : $U_f = 5 \text{ m/min}$ $T_{CR1} = 25^\circ\text{C}$ (B) essai 253 : $U_f = 5 \text{ m/min}$ $T_{CR1} = 103^\circ\text{C}$ (couche PS)

Ainsi, en plus de la présence des deux couches polymères (CoP/liant), trois zones principales sont à considérer :

- zone transcritalline : celle-ci peut être observée à la surface du film (couche CoP) qui est directement en contact avec les rouleaux (Fig.2.29 (B), Figs.2.30). L'apparition de cette morphologie particulière peut être attribuée à une germination hétérogène plus importante à la surface des rouleaux de refroidissement ou de la couche de polystyrène supplémentaire. L'épaisseur de cette couche augmente avec la température des rouleaux de refroidissement

et la durée de cristallisation (Figs.2.30 : 247, 248-254), comme cela est rapporté par Cotto et al. [38].

- zone centrale de la couche de structure CoP : les films polymères présentent la plupart du temps une morphologie sphérolitique au centre du film dont la taille des sphérolites et le type de phase (α ou $\alpha+\beta$) dépend des conditions de refroidissement (Figs.2.30). Par exemple, la phase β n'est observée que dans l'essai 253. La phase smectique se traduit par l'absence de morphologie décelable à l'échelle du microscope optique (Fig. 2.29 (A), essai 246).
- Interface CoP/liant : à cette interface, une autre zone transcristalline peut se former. Cette zone spécifique existe seulement dans le cas d'une cristallisation lente à hautes températures (cas des essais 247, 252 et 253 (Figs.2.30)). Malheureusement, nous n'avons pas pu observer directement la structure cristalline de la couche de liant (PP_g), à cause de sa faible épaisseur et de la résolution du microscope optique limitée.

Pour un même système (CoP/PP_g/Al), les structures sont extrêmement différentes selon le mode opératoire:

- pour une même vitesse : 5 m/min (246, 247, 253) ou 25 m/min (244, 248, 251, 253).
- pour la même température de refroidissement : $T_{CR1} = 100^{\circ}\text{C}$ (248 et 253).

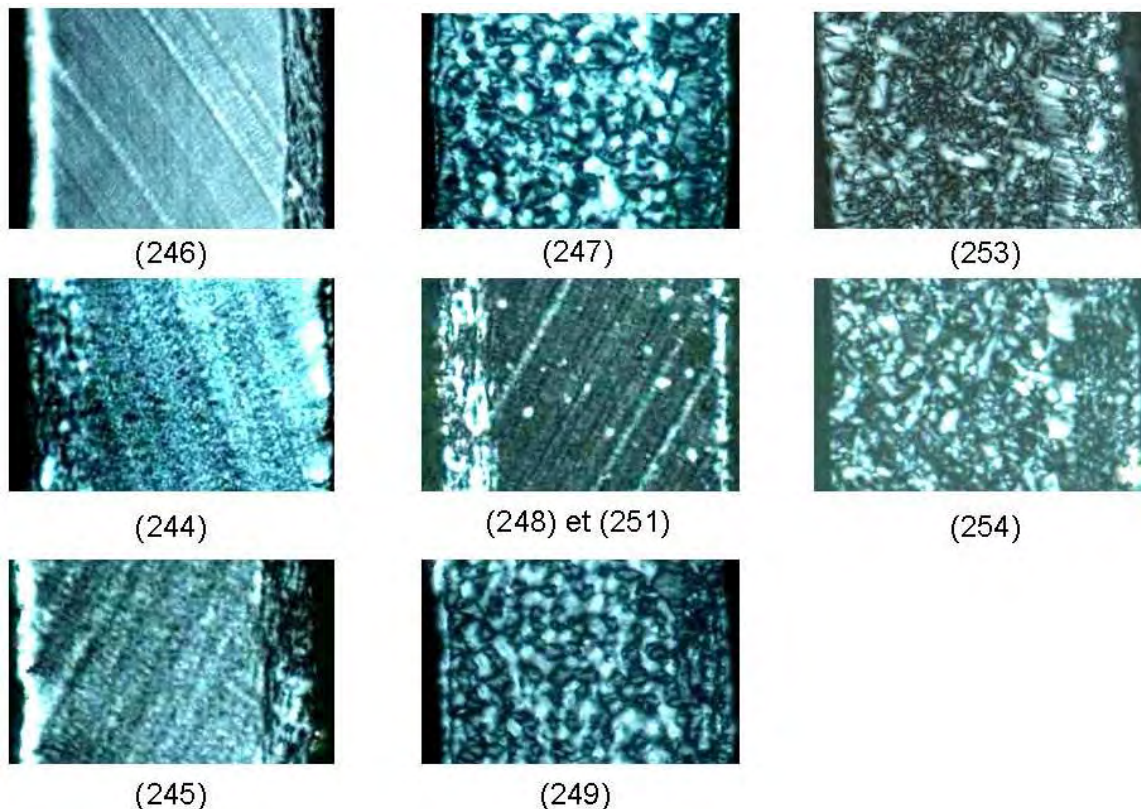


Fig.2.30 Observations par microscopie optique de la morphologie des films dans l'épaisseur
Structure CoP/PP_g/Al ou PS/CoP/PP_g/Al

2.4.3 Impact de l'étirage du film dans l'air sur l'orientation des films

Le but de ce paragraphe est de montrer l'impact de l'étape d'étirage sur l'orientation moléculaire dans la direction d'extrusion. Une des techniques pour caractériser cette orientation est la mesure de la biréfringence. Celle-ci correspond à la différence d'indice de réfraction au sein du matériau due à l'orientation. Ainsi, dans le cas d'échantillons plans de faible épaisseur, l'effet de la différence de deux déformations principales est directement observable par un montage classique de photoélasticimétrie: une lumière monochromatique polarisée linéairement traverse l'échantillon puis un analyseur. La traversée du milieu anisotrope d'épaisseur e introduit une différence de marche δ :

$$\delta = e \cdot \Delta n = e(n_I - n_{II}) \quad (\text{Eq.2.32})$$

Avec n_I et n_{II} les indices de réfraction du matériau dans les directions I (direction d'extrusion) et II (direction transverse).

En pratique, nous avons mesuré la biréfringence Δn localement dans l'épaisseur des films à l'aide d'un compensateur (Leitz B (type Berek) cinq ordres), constitué d'une lame $\frac{1}{4}$ d'onde basculante (MgF₂). Cette lame permet d'introduire une différence de marche optique variable, et donc de déplacer la ligne d'extinction à la surface de l'échantillon. Pour chaque point de l'échantillon la raie d'extinction apparaît pour deux angles (un angle positif et un angle négatif) du compensateur basculant. La méthode est illustrée sur la figure 2.31 dans le cas d'un tube en polyamide 12 [40]. Nous pouvons observer les lignes d'extinction successives lorsqu'on bascule le compensateur.

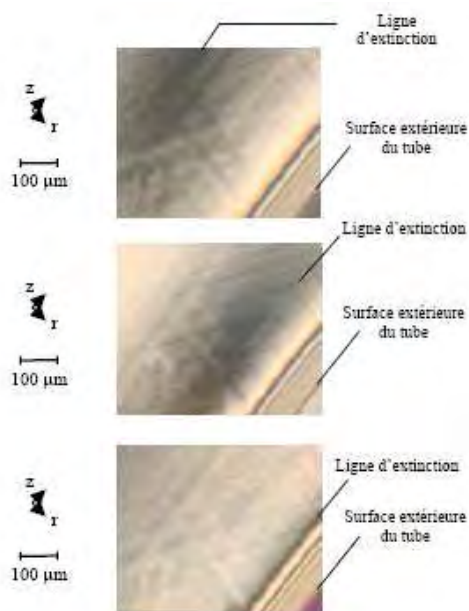


Fig.2.31 Déplacement d'une ligne d'extinction dans l'épaisseur du tube en polyamide 12 à l'aide d'un compensateur basculant [40]

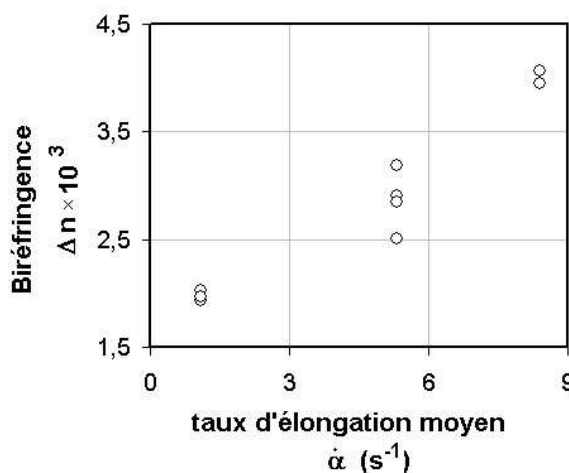


Fig.2.32 Mesure de biréfringence en fonction du taux d'élongation.
Cas des structures CoP/PP_g/Al

De la somme de ces deux angles est déduite la différence de marche δ en ce point, à l'aide d'abaques [39]. La biréfringence peut donc être mesurée en tout point de l'échantillon à partir de la formule $\Delta n = \delta / e$, connaissant l'épaisseur des échantillons. Cette mesure est répétée trois fois en dix points de l'épaisseur du film, pour chaque vitesse d'étirage. Il apparaît que la biréfringence augmente avec le taux d'élongation moyen subi par le film polymère lors de l'étape d'étirage (Fig.2.32). Les valeurs obtenues correspondent aux valeurs rapportées par d'autres auteurs. Par exemple, Jay [20] trouve une valeur comprise entre 1 et $3 \cdot 10^{-3}$ selon les conditions d'étirage, la température des rouleaux ou la température d'extrusion.

Ces mesures révèlent l'orientation des macromolécules lors de l'étape d'étirage. Celle-ci est d'autant plus importante que le taux d'élongation est élevé.

2.5 Conclusion

Ce chapitre 2 a été consacré à l'étude des propriétés rhéologiques et de la cristallisation des différents polymères étudiés. Les mesures rhéologiques serviront à la modélisation du procédé et à l'interprétation des mesures d'adhérence. En ce qui concerne la cristallisation, nous avons soulevé les difficultés expérimentales pour déterminer les cinétiques de cristallisation sur une large gamme de températures et de vitesses de refroidissement. Néanmoins, en prenant un certain nombre de précautions, les lois de cristallisation permettent de rendre compte de l'effet de l'étirage et de l'architecture moléculaire (présence de motifs éthylènes, masse molaire) de manière satisfaisante. Malheureusement, compte tenu des nombreuses approximations, ces lois ne permettent pas de distinguer des polymères dont les températures de cristallisation sont trop proches ($<5^\circ\text{C}$). Malgré ces limitations, l'introduction de ces lois dans le modèle de refroidissement permettra:

- de simuler d'une manière réaliste le parcours thermique et d'en quantifier son impact sur l'adhésion (chapitre 4),
- de comparer l'impact des propriétés des matériaux sur l'adhésion (chapitre 5).

Enfin, les observations par microscopie ont montré la grande diversité de structures et de morphologies cristallines obtenue en faisant varier les paramètres procédés. Les propriétés mécaniques résultantes (module d'Young, seuil de plasticité) risquent d'être très différentes selon les essais et cette différence peut avoir un impact non négligeable sur les mesures d'adhérence (voir chapitres 3 et 4).

Références bibliographiques

- [1] U.R. Evans: **The Laws of Expanding Circles and Spheres in Relation to the Lateral Growth of Surface Films and the Grain-Size of Metals**, Trans Faraday Soc, 41, p.365, 1945
- [2] M. Avrami: **Kinetics of Phase Change. I. General Theory**, Journal of Chemistry and Physics, 7, p.1103, 1939
- [3] M. Avrami: **Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei**, Journal of Chemistry and Physics, 8, p.212, 1940
- [4] M. Avrami: **Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change and Microstructure**, Journal of Chemistry and Physics, 9, p.177, 1941
- [5] T. Ozawa: **Kinetics of Non-Isothermal Crystallization**, Polymer, 12, p.150, 1971
- [6] J.D. Hoffmann, L.J. Frolen, G.S. Ross, J.I. Lauritzen Jr: **On the Growth Rate of Spherulites and Axialites from the Melt in Polyethylene Fractions: Regime I and Regime II Crystallization**, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 79 (A6), p.671, 1975
- [7] J.D. Hoffmann: **Regime III Crystallization in Melt-Crystallized Polymers: The Variable Cluster Model of Chain Folding**, Polymer, 24 (1), p.3, 1983
- [8] B. Monasse: **Contribution à l'Analyse de la Cristallisation du Polypropylène et de Copolymères Ethylène-Propylène**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 1982
- [9] B. Monasse: **Etude des Cinétiques de Cristallisation de Polyoléfines. Influence sur les Structures et les Morphologies**, Thèse d'Etat, Université Claude Bernard-Lyon 1, 1987
- [10] J.M. Haudin, C. Duplay, B. Monasse, J.L. Costa: **Shear-induced Crystallization of Polypropylene. Growth Enhancement and Rheology in the Crystallization Range**, Macromolecular Symposia, 185, p.119, 2002
- [11] E. Koscher, R. Fulchiron: **Influence of Shear on Polypropylene Crystallization: Morphology Development and Kinetics**, Polymer, 43, p.6931, 2002
- [12] G. Kumaraswamy, R.K. Verma, A.M. Issaian, P. Wang, J.A. Kornfield: **Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 1. Correspondence between in-situ Rheo-Optics and ex situ Structure Determination**, Macromolecules, 32 (22), p.7537, 1999
- [13] J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, J.L. Chenot, J.M. Haudin : **Numerical and Physical Modelling of Bi-phasic Flow Induced Crystallization**, soumis
- [14] N. Billon, P. Barq, J.M. Haudin: **Modelling of the Cooling of Semi-crystalline Polymers during their Processing**, International Polymer Processing, VI(4), p.348, 1991
- [15] P. Duffo: **Etude Théorique et Expérimentale du Procédé de Fabrication de Films Minces de Polypropylène par Extrusion-Biétirage**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1990
- [16] V. Brucato, F. De Santis, G. Lamberti, G. Titomanlio: **A New Method for On-line Monitoring of Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of Polymers**, Polymer Bulletin, 48, p.207, 2002
- [17] S.A. Adamovsky, A.A. Minakov, C. Schick: **Scanning Microcalorimetry at High Cooling Rate**, Thermochemica Acta, 403, p.55, 2003

- [18] N.V. Pogodina, H.H. Winter, S. Srivas : **Strain Effects on Physical Gelation of Crystallizing Isotactic Polypropylene**, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 37, p.3512, 1999
- [19] N.J. Terril, P.A. Fairclough, E. Towns-Andrews, B.U. Komanschek, R.J. Young, A.J. Ryan: **Density Fluctuations: the Nucleation Event in Isotactic Polypropylene Crystallization**, Polymer, 39 (11), P.2381, 1998
- [19] B. Monasse: **Polypropylene Nucleation on a Glass Fibre after Melt Shearing**, Journal of Materials Science, 27, p.6047, 1992
- [20] F. Jay: **Etude de la Cristallisation de Polypropylènes en Ecoulement- Application à la Modélisation du Procédé d'extrusion de Film à Plat- Propriétés Mécaniques Résultantes**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1996
- [21] C. Tribout: **Etude Expérimentale et Théorique de la Cristallisation du Polypropylène sous Cisaillement. Application au Procédé d'Injection**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1993
- [22] A.K. Fritzche, F.P. Price, R.D. Ulrich: **Disruptive Processes in the Shear Crystallization of Poly(Ethylene Oxide)**, Polymer Engineering and Science, 16(3), p.182, 1976
- [23] F.H.M Swartjes: **Stress Induced Crystallization in Elongational Flow**, Thesis, Technology University Eindhoven, 2001
- [24] C.H. Sherwood, F.P. Price, R.S Stein: **Effect of Shear on the Crystallization Kinetics of Poly(ethylene oxide) and Poly(ϵ -caprolactone) melts**, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 63, p.77, 1978
- [25] B. Monasse: **Nucleation and Anisotropic Crystalline Growth of Polyethylene under Shear**, Journal of Materials Science, 30, p.5002, 1995
- [26] W. Michaeli, H. Keller: **Simulation of Solidification and the Resulting Mechanical Properties of Polypropylene**, Computed Material Science, 7, p.253, 1996
- [27] R. Zheng, P.K. Kennedy: **A Model for Post-flow Induced Crystallization and Predictions**, Journal of Rheology, 48 (4), p.823, 2004
- [28] S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, **On the Limitations of Shear Induced Crystallization in Polypropylene Melts**, International Polymer Processing, 8 (3), p.236, 1993
- [29] G. Titomanlio, G. Lamberti: **Modelling Flow Induced Crystallization in Film Casting of Polypropylene**, Rheologica Acta, 43, p.146, 2004
- [30] A.C. Bushman, A.J. McHugh: **A Continuum Model for the Dynamics of Flow-Induced Crystallization**, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 34, p.2393, 1996
- [31] G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, S. Liedauer: **Crystallization Process in Quiescent and Moving Polymer Melts under Heat transfer Conditions**, Progress in Polymer Science, 15, p.629, 1990
- [32] B. Monasse: **Crystallization under Elongation of Polypropylene**, Polymer Crystallization and Structure Formation in Processing, Linz, Austria, Sept 2003
- [33] S. Coppola, N. Grizzuti: **Microrheological Modeling of Flow-Induced Crystallization**, Macromolecules, 34, p.5030, 2001
- [34] E. Da Passano, B. Monasse: **Rapport de Stage Ingénieur**, Ecole des Mines de Paris, Sept 2006

- [35] G. Lamberti, G. Titomanlio: **Evidences of Flow Induced Crystallization During Characterized Film Casting Experiments**, Macromolecular Symposia, 185, p.167, 2002
- [36] Weidinger A., Hermans P.H.: **On the Determination of the Crystalline Fraction of Isotactic Polypropylene from X-ray Diffraction**, die Makromolekulare Chemie, 50, p.98, 1961
- [37] S.Z.D. Cheng, J.J. Janimak, J. Rodriguez: **Crystalline Structures of Polypropylene Homo- and Copolymers**, in Polypropylene. Structure, Blends and Composites 1- Structure and Morphology, J. Karger-Kocsis (Ed.), Chapman & Hall, London, p.31, 1995
- [38] D. Cotto, P. Duffo, J.M. Haudin: **Cast Film Extrusion of Polypropylene Films**, International Polymer Processing, IV(2), p.103, 1989
- [39] Leitz: Notice du compensateur basculant B Leitz, p.34
- [40] A. Carin: **Etude Expérimentale et Modélisation Thermomécanique de l'Etape de Calibration dans le Procédé d'Extrusion de Tubes en Polyamide 12**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2005

Chapitre 3

Caractérisation de l'adhésion
dans les structures
polypropylène/aluminium

Chapitre 3

Caractérisation de l'adhésion dans les structures polypropylène/aluminium

Ce troisième volet présente les différentes méthodes utilisées pour caractériser l'adhésion dans les structures multicouches après extrusion couchage. Le premier objectif est de quantifier l'adhésion et de mesurer la densité de liaisons, qui se sont créées à l'interface lors de la réaction entre les chaînes greffées AM (anhydride maléique) et les oxydes d'aluminium. Ces mesures nous permettront par la suite de mieux comprendre l'impact des paramètres du procédé et des matériaux sur l'adhésion (cf. chapitres 4 et 5). Ainsi, les deux premières parties sont consacrées à l'étude bibliographique de la réaction chimique à l'interface et des paramètres extérieurs qui influent sur les cinétiques de réaction. La troisième partie porte sur les mesures d'adhérence alors que les deux dernières sont consacrées à la présentation d'une méthode pour évaluer la densité de liaisons. Cette méthode consiste à analyser la surface d'aluminium après avoir dissous le film polymère. Un soin attentif est apporté à la validation des mesures et à l'impact des paramètres de dissolution sur les mesures expérimentales.

Plan du chapitre

3.1 Adhésion entre un film polymère et un substrat métallique.....	105
3.1.1 Effets des traitements de surface.....	107
3.1.2 Greffages de fonctions polaires sur une chaîne polymère.....	108
3.1.3 Conclusion.....	110
3.2 Adhésion dans le cas spécifique PP greffé / métal	110
3.2.1 Réaction chimique à l'interface	110
3.2.1.1 Modèles : réactions avec l'anhydride maléique (AM)	111
3.2.1.2 Réaction avec un polymère fonctionnalisé (AM)	114
3.2.1.3 Conclusion	114
3.2.2 Identification des liaisons formées à l'interface.....	115
3.2.3. Paramètres influençant la réaction.....	117
3.2.3.1 Effet de la température sur la cinétique de réaction	117
3.2.3.2 Effet de la présence de molécules d'eau.....	118
3.2.4 Conclusion.....	120
3.3 Caractérisation de l'adhésion	121
3.3.1 Etat de l'art	121
3.3.2 Mesures de l'adhérence.....	123
3.4 Mesure de la densité de liaisons à l'interface par XPS	125
3.4.1 Théorie générale	125
3.4.1.1 Mesures de l'épaisseur des couches.....	125
3.4.1.2 Calcul de la densité de liaisons.....	129
3.4.2 Protocole expérimental.....	129
3.4.2.1 Préparation des échantillons.....	129
3.4.2.2 Acquisition des spectres XPS	130
3.4.3.3 Epaisseur de la couche d'oxyde	131
3.5 Application au système polymère greffé / aluminium	131
3.5.1 Validation du protocole de mesure.....	131
3.5.1.1 Choix des conditions opératoires.....	131
3.5.1.2 Premières conclusions.....	133
3.5.2 Réaction secondaire au cours des dissolutions.....	133
3.5.2.1 Effet de la concentration des chaînes greffées.....	134
3.5.2.2 Impact de la densité initiale de liaisons formées à l'interface.....	135
3.5.2.3 Conclusion	137
3.5.3 Application aux structures multicouches.....	138
3.5.3.1 Cas du liant commercial.....	138
3.5.3.2 Cas des liants modèles.....	138
3.6 Conclusion	140
Références bibliographiques	141

3.1 Adhésion entre un film polymère et un substrat métallique

Les surfaces d'aluminium, comme de nombreuses surfaces métalliques, sont toujours recouvertes d'une couche d'oxyde de faible épaisseur (20 à 40 Å), partiellement hydrolysée. La figure 3.1 présente le schéma de l'extrême surface d'une feuille d'aluminium [1], qui est composée d'une couche d'oxyde, riche en groupements hydroxyles chimisorbés. Celle-ci est recouverte de plusieurs couches moléculaires d'eau physisorbées (formation de liaisons hydrogènes). Un chauffage peut éliminer partiellement ces couches d'eau dès 120°C [2]. Plusieurs types d'oxydes hydratés coexistent : les oxyhydroxydes (boehmite γ -AlOOH, diaspre α -AlOOH ou pseudo-boehmite AlOOH, H_2O) ou les hydroxydes (hydroxyde amorphe $Al(OH)_3$, gibbsite γ -Al(OH) $_3$, bayérite α -Al(OH) $_3$). De plus, cette surface présente naturellement une certaine rugosité due à la mise en forme et à la présence des oxydes.

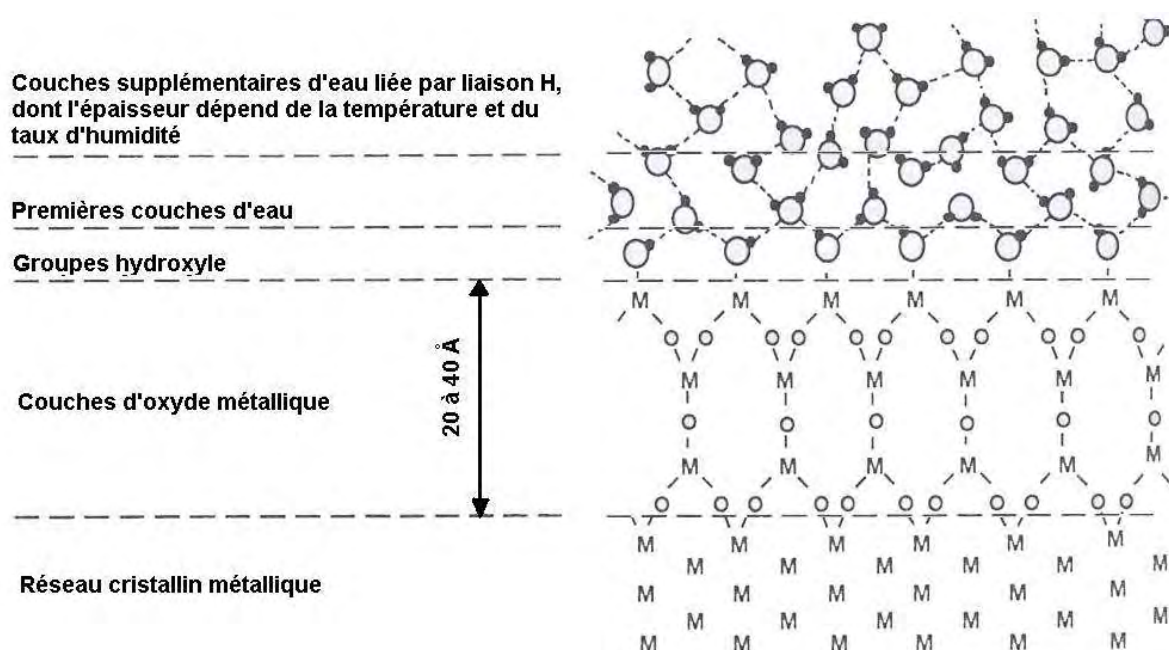


Fig. 3.1 Représentation de la surface d'aluminium [1]

L'adhésion entre un polymère et un tel substrat métallique est due à la combinaison de deux phénomènes : un ancrage mécanique et des interactions physiques et/ou chimiques entre le polymère et le substrat. Dans l'approche par ancrage mécanique, la bonne adhésion résulte d'une pénétration du polymère dans les aspérités du substrat. Ainsi, une rugosité importante peut être un facteur favorable pour l'adhésion. Par exemple, le tableau 3.1 montre la corrélation entre la topographie de la surface de cuivre électrodéposé et la force de rupture en pelage d'un joint cuivre-époxy [3]. De même, en étudiant l'adhésion entre un film de polyéthylène (LDPE) et une feuille d'aluminium non traitée ou hydratée, Stralin et Hjertberg [4] lient l'augmentation des forces à rupture à une augmentation de la rugosité de l'aluminium. En effet, l'hydratation d'une feuille aluminium à chaud aboutit à la formation d'une couche de pseudo-boehmite, un oxyde hydraté d'aluminium très poreux.

Topographie de surface	Force de rupture (g/cm)
Plate	670
Excroissance 0,3 mm	680
Excroissance 0,3 mm + oxydes	785
Pyramides de 3 mm	1055
Collines de 2 mm + Excroissance 0,3 mm	1310
Collines de 2 mm + Excroissance 0,3 mm + oxydes	1570
Pyramides de 3 mm + Excroissance 0,3 mm + oxydes	2420

Tableau 3.1 Effet de la topographie d'une surface de cuivre sur la force à rupture d'un joint collé [1]

Cependant, dans la plupart des études, la modification de la rugosité s'accompagne d'une modification de l'état de surface. L'adhésion par ancrage mécanique n'est souvent en réalité qu'une combinaison :

- de l'accroissement de l'énergie mécanique dissipée dû à la déviation de la rupture dans les aspérités au cours des essais d'adhérence,
- de l'augmentation de la surface de contact et par conséquent, du nombre de sites de réaction,
- et de la nature de ces interactions qui dépend principalement de la composition de la surface. Ainsi, une surface oxydée est souvent favorable à l'adhésion car la présence d'oxydes modifie les interactions mises en jeu entre les deux surfaces.

Ces interactions à plus ou moins grandes distances peuvent se classer en deux grandes catégories :

- Les interactions à grande distance, appelées interactions de Lifshitz-van der Waals, sont des liaisons de faibles énergies. Cependant, si on considère leur sommation macroscopique, elles peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes d'adhésion.
- Les interactions à courte distance (liaison hydrogène, ionique ou covalente...) sont des liaisons de plus forte énergie, de type acide-base selon le concept de Lewis généralisé. Cette théorie définit un acide comme un accepteur d'électrons et une base comme un donneur d'électrons.

La tableau 3.2 récapitule ces diverses liaisons et leurs intensités :

Interactions à courte distance	Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)
Liaisons hydrogène	10 à 25
Liaison métallique	110 à 350
Liaison ionique	600 à 1100
Liaison covalente	60 à 700

Interactions à grande distance	
Forces de dispersion	0,08 à 40
Interactions dipôle-dipôle induit (Debye)	< 2
Interactions dipôle-dipôle permanent (Keesom)	4 à 20

Tableau 3.2 Energies des liaisons mises en jeu dans les mécanismes d'adhésion

L'adhésion dépend de la nature et du nombre d'interactions mises en jeu. Pour de nombreux polymères, les niveaux d'adhérence sont faibles vis-à-vis d'un substrat polaire tel que l'aluminium en raison de leur nature apolaire. Par exemple, en extrusion couchage, un film de polypropylène non modifié se délamine spontanément. Les polymères sont alors fonctionnalisés afin d'introduire des groupements polaires susceptibles de réagir avec les oxydes d'aluminium présents à la surface. Dans la littérature, plusieurs solutions sont proposées pour introduire ces groupements, comme :

- les traitements de surface (profondeur de 1 à 10 nm),
- des méthodes de greffage, plus sélectives.

3.1.1 Effets des traitements de surface

De nombreux traitements superficiels ont été proposés industriellement afin de fonctionnaliser la surface des polymères [3]. Il est possible de les classer en deux catégories :

- les traitements par voie physico-chimique (plasma, décharge couronne, flammage...),
- les traitements par voie chimique (immersion dans un bain oxydant, halogénéation).

Tous ces procédés introduisent des espèces oxydo-carbonées (C-OH, C=O, COOH, C-O-C ou COOR) à la surface du polymère. La présence de ces fonctions polaires engendre certaines interactions spécifiques comme des liaisons hydrogènes, ioniques ou covalentes qui améliorent l'adhésion. Les propriétés en surface sont améliorées et favorisent l'adhésion sur des substrats polaires. De plus, certains traitements, notamment par voie chimique, induisent une rugosité superficielle favorable à l'adhésion grâce à un meilleur « ancrage mécanique » et à l'augmentation de la surface réactive. Enfin, en introduisant un grand nombre de fonctionnalités, ces techniques augmentent l'énergie de surface des polymères et par conséquent la mouillabilité vis à vis de substrats polaires. Cependant, il est difficile de corrélérer directement l'augmentation de la mouillabilité à l'amélioration de l'adhésion car elle dépend de beaucoup d'autres paramètres.

Malheureusement, l'usage de tels procédés présente certains inconvénients car ils ne sont pas totalement sélectifs et donc souvent agressifs vis à vis de l'extrême surface. Ainsi, les réactions d'oxydation provoquent des coupures de chaînes et une dégradation des polymères, ainsi que la formation d'une couche superficielle composée de courtes chaînes (masses molaires faibles). La présence de cette couche peut nuire aux propriétés adhésives. Une autre voie est alors de greffer dans la masse des espèces polaires afin de s'affranchir des contraintes citées précédemment.

3.1.2 Greffages de fonctions polaires sur une chaîne polymère

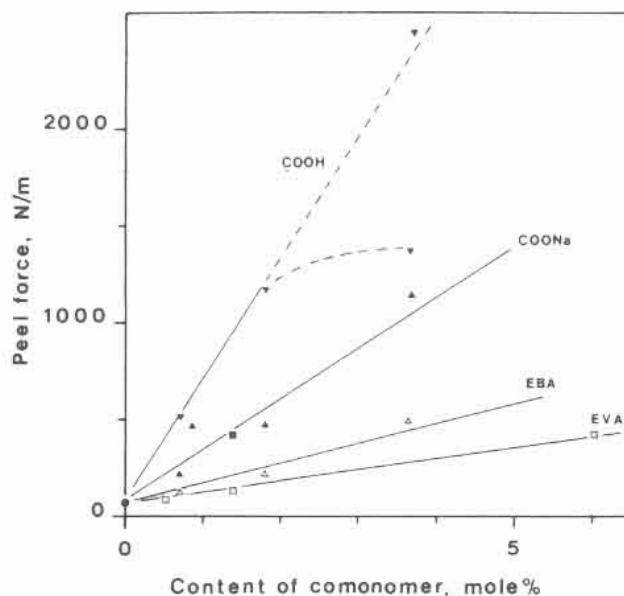
Plusieurs méthodes permettent de greffer, dans la masse ou en surface, des molécules sur les chaînes polymères. Ces méthodes sont sélectives et permettent un bon contrôle du taux de greffage.

Dans le cas du greffage massif, deux méthodes se distinguent :

- le greffage en solution : cette réaction s'effectue à chaud (80-120°C) en présence d'un amorceur de radicaux libres (peroxydes...) dans un solvant aromatique.
- le greffage mécano-chimique : cette réaction se fait en présence de peroxydes, du monomère à greffer et du « polymère support » au sein d'un malaxeur ou d'une extrudeuse.

Quelles molécules greffer ?

L'adhésion entre un polymère fonctionnalisé et une surface métallique dépend de plusieurs paramètres comme la nature des oxydes, la fonction à greffer et le taux de greffage [5-6]. Par exemple, Hjertberg et Lakso [5] ont comparé divers polymères fonctionnalisés déposés par pressage à chaud (250°C, 5 MPa, 10 s) sur une feuille d'aluminium. Ils montrent par un test de pelage en T (voir paragraphe 3.3.2) que les différentes fonctions n'ont pas la même capacité à former des liaisons « fortes » avec la surface d'aluminium, et établissent un classement de ces fonctions (Fig.3.1) selon l'énergie de pelage.



Efficacité des fonctions : $-H < -CO-OCH_3$ (EVA) < $-O-CO-C_4H_9$ (EBA) < $-COONa \approx -OH < -COOH$

Fig.3.1 Relation entre la force de pelage et le taux de comonomères des différents polymères EVA, EBA et leurs dérivés obtenus par hydrolyse (COOH ou COONa).
Etude de structures sandwich Aluminium / polymère / Aluminium [5]

Ainsi, la fonction acide (COOH) semble plus efficace en terme d'énergie de pelage qu'une fonction carbonyle issue de groupements ester (EBA ou EVA (Fig.3.1)). Dans le cas du polypropylène, la molécule d'anhydride maléique est souvent utilisée comme « précurseur » de fonctions acides. En

effet, cette molécule cyclique présente l'avantage de s'ouvrir en présence d'eau pour former deux fonctions acides selon le schéma réactionnel présenté figure 3.2. Ce groupement polaire présente une grande réactivité vis à vis d'une surface polaire hydratée comme la surface d'aluminium (cf. 3.2).

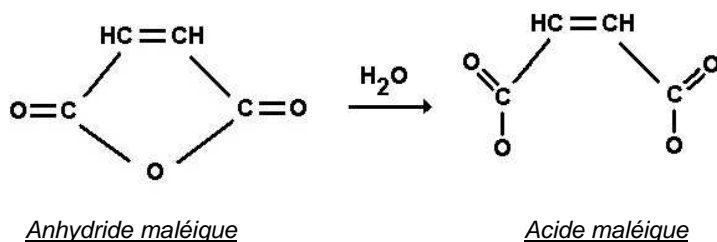
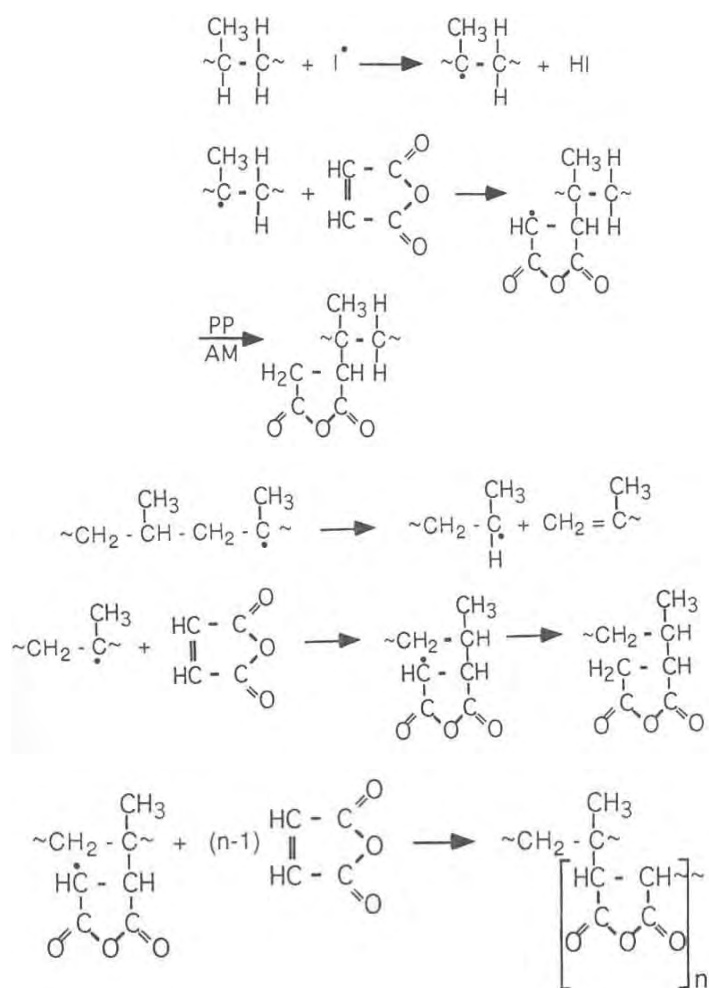


Fig.3.2 Réaction entre l'anhydride maléique et H₂O

Greffage de l'anhydride maléique sur une chaîne polypropylène

Dans le cas de l'anhydride maléique (AM), un schéma réactionnel a été proposé par Minoura et al. [7] (Fig.3.3).



Greffage de l'anhydride maléique en présence de peroxydes : formation de radicaux libres et fixation de l'anhydride maléique sur la chaîne polymère

Coupure des chaînes due à la présence de radicaux libres : diminution de la masse moléculaire des macromolécules

Formation de poly-anhydride maléique (poly(AM))

Fig.3.3 Schéma réactionnel de l'anhydride maléique et du polypropylène en présence de peroxydes [7]

Cette réaction s'accompagne de nombreuses coupures de chaîne en fonction du taux de greffage (cf. Tableau 3.3) et de la formation de poly(anhydride maléique). Cependant, le nombre de monomères AM greffés et la place du greffon sur la chaîne macromoléculaire sont encore un sujet de controverse.

Nature du produit	M _w (g.mol ⁻¹)
Copolymère (éthylène (5%)-propylène)	320.10 ³
Copolymère greffé à 3,5%	64.10 ³
Copolymère greffé à 4%	52.10 ³
Copolymère greffé à 4,5%	49.10 ³

*Tableau 3.3 Masses molaires de polypropylènes
vierges et greffés anhydride maléique (AM) [8]*

3.1.3 Conclusion

Afin de quantifier l'adhésion dans ces structures multicouches et de corréler les mesures d'adhérence aux paramètres du procédé ou des matériaux, il est nécessaire d'identifier les interactions mises en jeu lorsqu'un film polypropylène greffé AM à l'état fondu interagit avec une feuille d'aluminium oxydée. De même, il est important de mettre en place une méthode pour quantifier l'adhérence et les liaisons créées à l'interface; c'est tout l'enjeu de ce troisième chapitre.

3.2 Adhésion dans le cas spécifique PP greffé / métal

3.2.1 Réaction chimique à l'interface

Pour identifier quels types de liaisons sont susceptibles de se former lors de la réaction entre l'anhydride maléique et les oxydes d'aluminium présent à l'interface, de nombreux auteurs utilisent la spectrométrie infrarouge (FTIR : Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier, ATR-IR : infrarouge de réflexion totale atténuée). Ces techniques permettent d'obtenir un spectre d'absorbance en fonction de la fréquence pour un matériau massif (FTIR) ou pour une surface (ATR). Les bandes d'absorption infrarouge correspondent à des transitions d'énergie de rotations et de vibrations moléculaires (allongement, déformation,...). Chaque liaison se traduit par deux modes vibrationnels (élongation et déformation angulaire) symétrique et asymétrique de longueur d'onde et d'intensité différentes. Cette technique est très efficace pour observer des groupements fonctionnels mais la profondeur d'investigation est assez importante ($\approx 1\mu\text{m}$). Le spectre infrarouge est donc porteur d'informations sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, mais aussi sur la nature des liaisons formées à l'interface. Ainsi, la présence d'un carboxylate rendra compte d'une interaction ionique ou de la formation d'un complexe de charge issu de l'ouverture du cycle de l'anhydride maléique. Au contraire, des liaisons chimiques de type ester Al-O-CO associées à des

liaisons hydrogène seront révélées par le déplacement de la bande de vibration caractéristique du groupement carbonyle de la fonction ester (Tableau 3.4).

Liaisons CH ou CC		Liaisons CO		Carboxylate [31]	
Bandes de vibrations (cm^{-1})		Bandes de vibrations (cm^{-1})		Bandes de vibrations (cm^{-1})	
ν_{CH_2} ou ν_{CH_3}	1370-1380	$\nu_{\text{C=O}}$ cas AM	1788-1725	ν_{as} (COO^-)	1620-1550
ν_{CH}	1450-1470	$\nu_{\text{C=O}}$ acide	1730-1700	ν_{s} (COO^-)	1455-1425
$\nu_{\text{C-C}}$	1150-1560	$\nu_{\text{C=O}}$ acide dimère	1700		
		$\nu_{\text{C-O}}$ acide	1320-1310		
		$\nu_{\text{C=O}}$ ester	1735		
		$\nu_{\text{C-O}}$ ester	1300-1000		

Tableau 3.4 Données utilisées pour le calcul des épaisseurs
des différentes couches par XPS

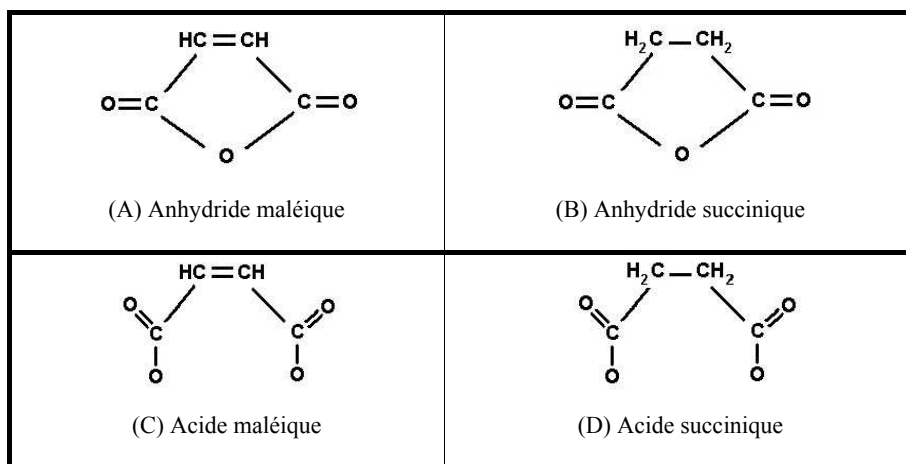
Les bandes de vibrations, susceptibles d'être activées dans notre système, sont récapitulées Tableau 3.4. La place de la bande de vibration du carboxylate dépend du type de liaison et de la nature des oxydes présents sur les surfaces métalliques.

3.2.1.1 Modèles : réactions avec l'anhydride maléique (AM)

Avant de caractériser la réaction d'un polypropylène greffé avec des oxydes d'aluminium, il est judicieux de comprendre les mécanismes réactionnels à partir de modèles. Le plus simple est de partir de la molécule greffée, ici l'anhydride maléique, pour faciliter les caractérisations. Dans le cas de la réaction de cette molécule avec une surface métallique oxydée, plusieurs auteurs [10-12] proposent le mécanisme suivant:

- ouverture du cycle en présence des molécules d'eau et formation de l'acide correspondant (Fig.3.2 et Fig.3.4),
- réaction des groupements acides avec les oxydes hydratés de la surface métallique et formation d'un carboxylate métallique (Fig.3.6).

Bistac et al. [10] ont étudié les interactions dans le cas d'une surface modèle (Fer) recouverte d'anhydride maléique. Ils observent par spectroscopie infrarouge (FT-IR) l'ouverture du cycle qui induit la formation de fonctions acides et de complexes carboxylates (pics d'absorbances à 1720, 1601-1540 et 1452 cm^{-1}). D'après les mêmes auteurs, le carboxylate formé est un complexe de charge bidenté (Fig.3.7 (D)).



*Fig.3.4 Représentation schématique
des molécules d'anhydride maléique, d'anhydride succinique
et des acides correspondants*

They et al. [11] parviennent aux mêmes conclusions en étudiant un dépôt fin (< 100 nm) d'anhydride succinique (Fig.3.4 (B)) sur un acier inoxydable. Pour cela, ils comparent différents spectres IR obtenus (Fig.3.5):

- en transmission (FT-IR) dans le cas de l'étude de l'acide succinique, de son carboxylate (succinate de sodium $((\text{Na}^+, \text{COO}^-)-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{COO}^-, \text{Na}^+))$) et de l'anhydride succinique,
- en réflexion (ATR) pour l'étude des dépôts en solution sur l'acier.

Ils remarquent la disparition des pics caractéristiques de l'anhydride (1863 et 1788 cm^{-1}), et l'apparition des pics caractéristiques d'un acide (1726 cm^{-1}) et d'un carboxylate (1580 et 1440 cm^{-1}). La présence des pics du carboxylate prouve la formation d'une liaison de type « complexe de charge bidenté » (Fig.3.7 (D)), selon le schéma réactionnel suivant (Fig.3.6) : la fonction acide est d'abord physisorbée sur les oxydes hydratés avant de former un complexe bidenté par une réaction de type acide / base.

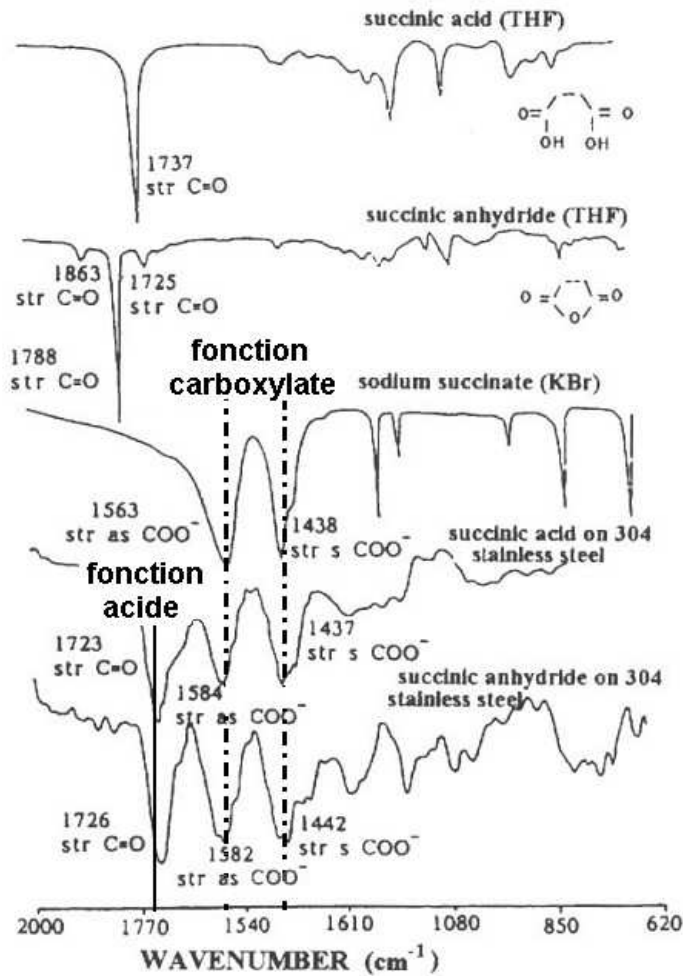


Fig.3.5 Analyse des interactions de l'anhydride succinique déposé sur de l'acier inox 304 par spectroscopie FT-IR [11]

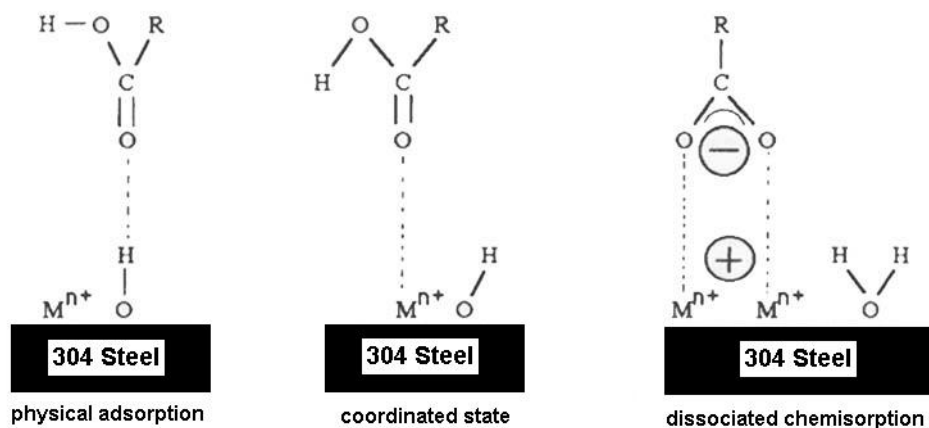


Fig.3.6 Schéma de la réaction entre les fonctions acides (formées après ouverture du cycle de l'anhydride maléique) et les oxydes métalliques de l'acier [11]

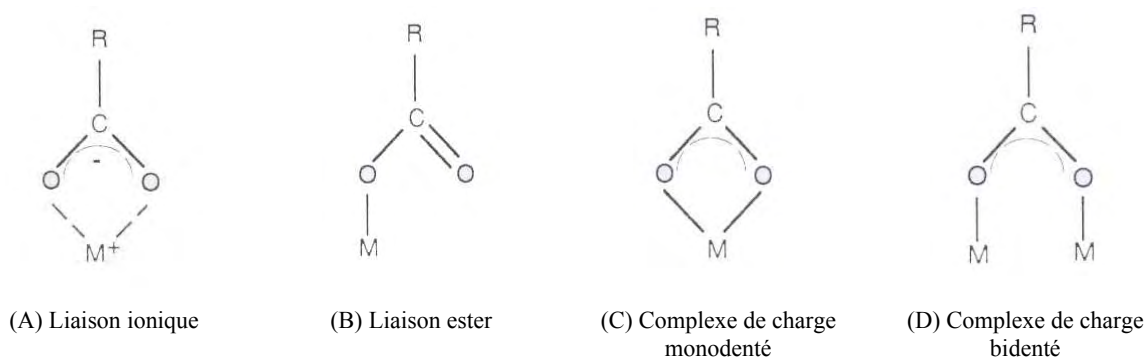


Fig.3.7 Représentation schématique des liaisons possibles entre un acide et une surface métallique [9]

3.2.1.2 Réaction avec un polymère fonctionnalisé (AM)

Le schéma réactionnel proposé figure 3.6, issu d'expériences modèles, s'applique-t-il lorsque des chaînes polymères greffées sont en contact avec des oxydes métalliques ?

Dans le cadre de sa thèse, Comien [8] a étudié des structures PPg(AM)/Aluminium qui sont assemblées par pressage à chaud (23 bars, 180°C, 15 min). Il met en évidence l'existence d'interactions chimiques entre les molécules greffées et les oxydes hydratés d'aluminium par spectroscopie infrarouge (FT-IR). En analysant la réaction « PPg(AM)+ poudre d'alumine (Al_2O_3) », il remarque la formation d'un carboxylate ($\nu_s(\text{COO}^-) = 1440 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1580 \text{ cm}^{-1}$) synonyme d'ouverture du cycle de l'anhydride maléique. Il en conclut que les greffons forment une liaison ionique avec l'aluminium.

De même, Bistac et al. [10] ont étudié par IR des structures acier/copolymère (éthylène- acétate de vinyle) greffé (AM) après pelage. Dans ces assemblages Acier / Polymère /Acier préparés par pressage à chaud (180°C, 15 bars, 5 min), ils observent l'apparition d'un pic unique vers 1590 cm^{-1} , caractéristique d'un carboxylate. Par contre, ce pic est large en raison de la présence d'oxydes de différentes natures (présence de Zinc ou de Chrome à la surface de l'acier).

3.2.1.3 Conclusion

Dans le cadre de l'étude de l'adhésion entre des polymères greffés AM et une surface métallique oxydée, les auteurs [8,10,13] confirment les résultats obtenus à partir d'essais modèles [8-13]. Lors de la réaction entre des fonctions acides et des oxydes métalliques, des liaisons de type carboxylate se forment (Fig.3.8). La formation de liaisons de type ester, scénario envisageable au départ, n'est pas observée. Néanmoins, il reste à préciser quels types de complexe se forment à l'interface : liaisons ioniques, complexe mono ou bidenté (Figs.3.5).

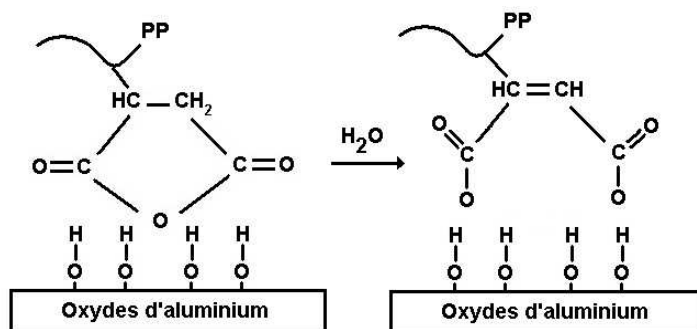


Fig.3.8 Hydratation d'une chaîne polymère greffée AM
au contact d'une surface d'aluminium (d'après Thery et al. [11])

3.2.2 Identification des liaisons formées à l'interface

Sur un spectre infrarouge, l'apparition des pics caractéristiques d'un carboxylate ne renseigne pas sur le type de complexe formé (complexe ou liaison purement ionique). Pour répondre à cette question, des auteurs ont modélisé la liaison ionique, susceptible de se former entre une fonction acide et les oxydes d'aluminium, en étudiant par spectroscopie infrarouge en transmission des sels de poly(acide acrylique)-NaOH [14-15] ou des solutions acide succinique-NaOH [11]. En effet ces sels présentent des groupements COO^- , liés aux ions Na^+ par une liaison purement ionique. Ils démontrent que le carboxylate engagé dans une liaison purement ionique a pour bandes infrarouges : $\nu_{\text{as}}=1540\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{s}}=1420\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.

Connaissant les bandes de vibrations d'un carboxylate engagé dans une liaison ionique, ils déterminent la nature de la liaison en analysant les spectres IR d'une surface oxydée après dépôt de fonctions:

- lorsque plusieurs oxydes sont présents à la surface (cas de l'acier), les bandes de vibration IR sont très larges, ce qui rend difficile l'identification du type de liaison.
- dans le cas des oxydes d'aluminium, deux pics correspondant à la bande de vibration asymétrique du carboxylate (1600 cm^{-1} et $1540\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$) sont identifiables. Ils prouvent la formation de deux types de liaison : « ioniques » (1540 cm^{-1}) et « complexes » (à 1600 cm^{-1}). Il faut remarquer qu'il n'y a pas de liaisons de type ester. Néanmoins, l'observation de ces deux pics n'est pas toujours évidente et de nombreux auteurs [8, 10] ne voient qu'un seul pic autour de 1580 cm^{-1} .

Plus récemment, Schneider et al. [12] ont étudié les mécanismes d'adhésion entre des molécules d'anhydride maléique et un oxyde d'aluminium natif (dépôt en solution). Ils remarquent l'ouverture du cycle de l'anhydride et la formation de carboxylates. De plus, ils parviennent à identifier les liaisons mises en jeu, en comparant les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge en réflexion à des

simulations (mécanique quantique) réalisées à partir de huit modèles différents (complexe de charge, interaction ionique, liaisons hydrogènes...). Les spectres simulés sont le résultat de la somme pondérée des spectres correspondant à chaque type d'interaction (Fig.3.9).

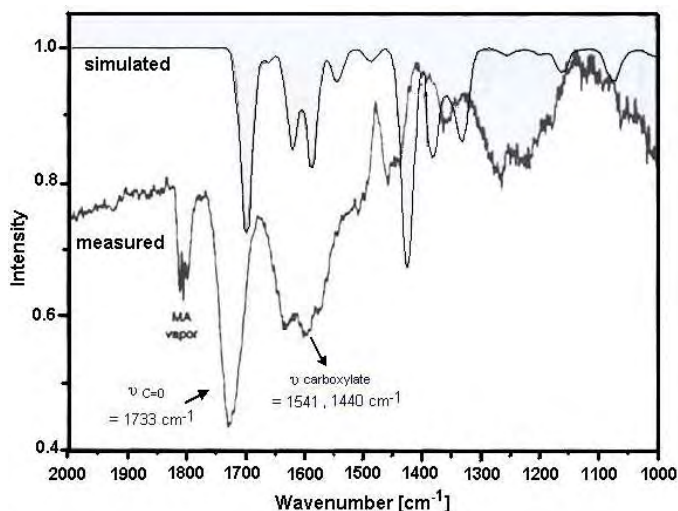


Fig.3.9 Comparaison des spectres IR simulé et réel d'un film d'anhydride maléique déposé sur un oxyde d'aluminium natif (≈ 1 nm). Le spectre est la somme pondérée de 3 spectres obtenus à partir des interactions envisagées (A), (B) et (C) (Fig.3.10) [Simulation = $6 \times (A) + 1 \times (B) + 1 \times (C)$]

Trois interactions semblent prépondérantes:

- formation d'un complexe bidenté entre l'acide maléique et l'oxyde d'aluminium (Fig.3.10 (A) et 3.10 (C)). Les cations de l'aluminium sont coordonnés aux anions oxygènes de manières tétraédrique et octaédrique. La différence entre ces deux complexes est la position de la liaison hydrogène qui s'établit entre le carboxylate et la fonction OH de l'acide ou de la surface oxydée.
- formation d'un complexe monodenté entre l'acide maléique et l'oxyde d'aluminium (Fig.3.10 (B)). Les cations de l'aluminium sont coordonnés aux anions oxygènes de manière octaédrique. Les deux groupes acides sont liés par liaison hydrogène.

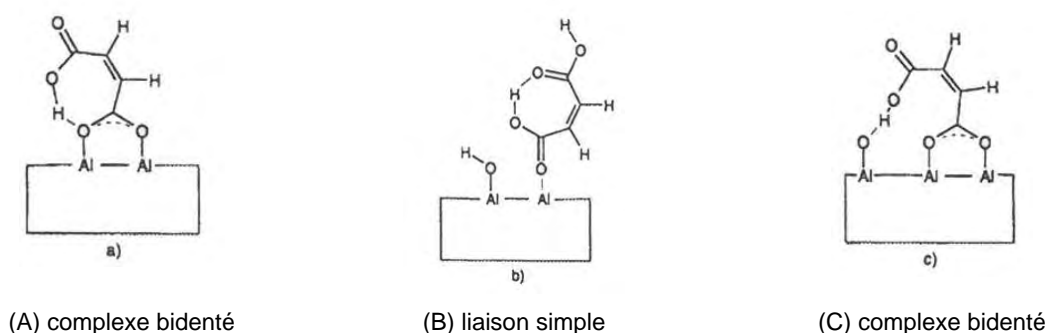


Fig.3.10 Détermination des interactions mises en jeu lors des réactions acide/base à la surface anhydride maléique / alumine [12]

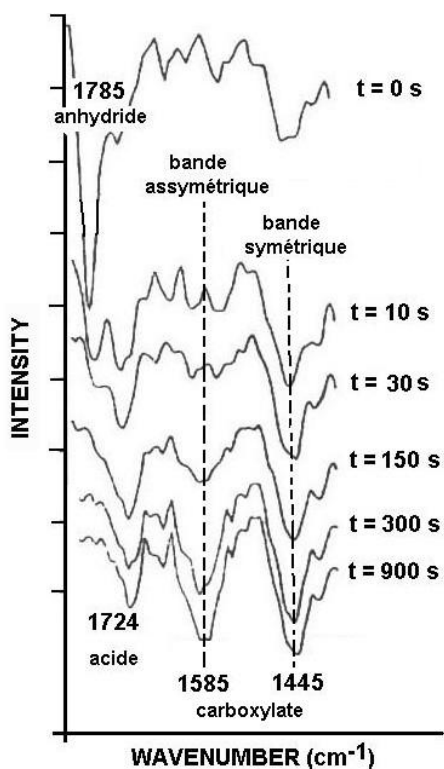
Le spectre réel et la somme pondérée de plusieurs spectres simulés sont assez éloignés (Fig.3.9). Mais en comparant les bandes intéressantes des carbonyles et du carboxylate, les auteurs montrent que la liaison chimique prédominante est une liaison de type complexe bidenté (Fig.3.10 (A)).

3.2.3. Paramètres influençant la réaction

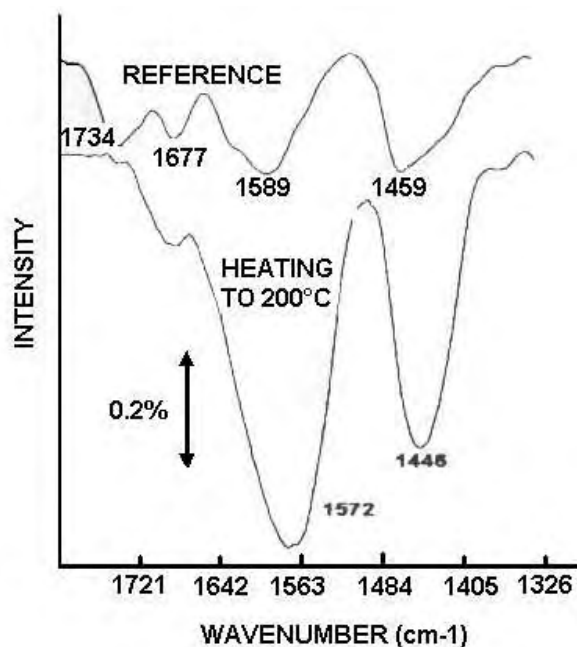
3.2.3.1 Effet de la température sur la cinétique de réaction

De nombreuses réactions chimiques sont favorisées par des températures élevées, et c'est particulièrement le cas de la réaction de l'anhydride maléique ou de l'anhydride succinique avec une surface métallique. Par exemple, Thery et al. [11] observent, par IR, la cinétique de réaction entre l'anhydride succinique et les oxydes de la surface d'un acier à température ambiante. Les pics relatifs à l'anhydride disparaissent et l'intensité des pics du carboxylate et de l'acide augmente (Fig.3.11 (A)). Cette réaction est relativement lente (>150 s) à température ambiante, et limitée par l'accessibilité aux sites réactifs. En effet, dans le cas de dépôts en solution, les premières molécules, qui réagissent à l'interface, engendrent une gêne stérique.

Par contre, à hautes températures, la réaction est accélérée (Fig.3.11 (B)). Après un chauffage à 200°C d'une surface qui a déjà réagi avec une solution d'anhydride succinique (présence de groupements acide et carboxylate), Thery et al. [11] notent la disparition totale des fonctions acides (pic à 1724 cm^{-1}) au profit de la formation de carboxylates engagés dans des liaisons de type complexe.



(A) Evolution en fonction du temps



(B) Evolution en fonction de la température

Figs.3.11 Evolution des spectres IR en réflexion d'une couche d'anhydride succinique (≈ 1 nm) adsorbée à la surface de l'acier en fonction du temps et de la température [11]

Remarques :

1- Réorientation des fonctions acides à l'interface

Sur la figure 3.11 (A), l'intensité de la bande asymétrique augmente au cours du temps, contrairement à la bande symétrique qui reste constante. Cette augmentation est attribuée à une réorientation du carboxylate à la surface [11,16-17] (Fig.3.12).

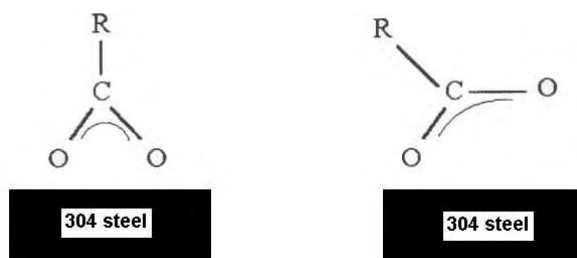


Fig.3.12 Réorientation du carboxylate au cours du temps [11]

2- Réactivité différente selon la nature des oxydes.

En étudiant la formation à 21°C de « ciments » issus de la réaction entre des oxydes métalliques et une solution aqueuse de poly(acide-acrylique) (PAA), Crisp et al. [14] montrent que la cinétique de réaction est différente selon les éléments métalliques: $Mg > Ca > Zn > Cu$. A température ambiante, la réaction peut se poursuivre au-delà de 24 h, voire plus dans le cas de l'alumine (réactivité plus faible). De même, Boerio et al. [16] remarquent que la réaction est plus rapide lorsqu'un acide ($CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$) réagit avec des oxydes de chrome (présents aussi à la surface d'un acier) plutôt qu'avec des oxydes d'aluminium.

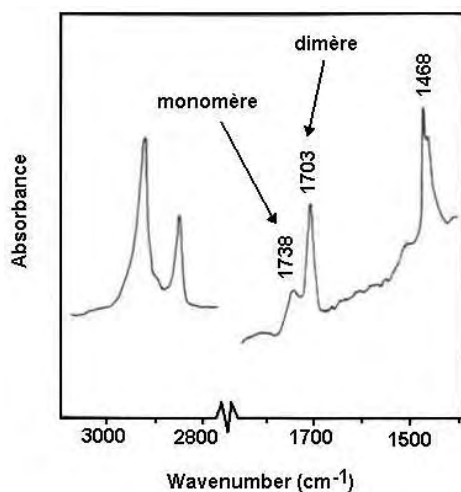
3.2.3.2 Effet de la présence de molécules d'eau

De nombreux auteurs [6, 18-19] soulignent l'importance de la quantité d'eau physisorbée à la surface. Pour cela, ils utilisent deux types de traitement pour les substrats métalliques :

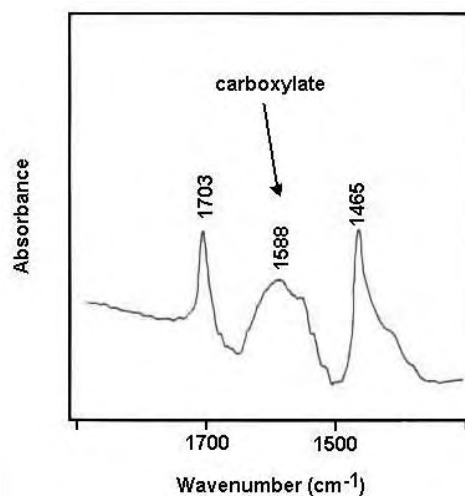
- pour obtenir une surface déshydratée, ils éliminent la couche d'eau physisorbée (liaison hydrogène) sur les oxydes en chauffant les substrats (350°C, 24h).
- pour obtenir une surface fortement hydratée, ils plongent les substrats dans de l'eau bouillante (95°C, 25 s).

Ulren et al. [6] n'observent pas de pic correspondant à la formation d'un carboxylate lors du dépôt d'une solution d'Ethylène Acide Acrylique (EAA) sur une surface d'aluminium faiblement hydratée

(Fig.3.13 (A)), mais la présence d'un double pic à 1738-1703 cm^{-1} . Ce double pic correspond aux deux formes de l'acide : libre ou dimère (forme prépondérante). Dans ce cas, les fonctions acides sont liées par liaisons hydrogène (Fig.3.14 (A)). La présence de l'acide monomère à l'interface (<10 nm) indique que les liaisons favorisées sont du type ester (Fig.3.14 (C)) ou hydrogène (Fig.3.14 (B)).



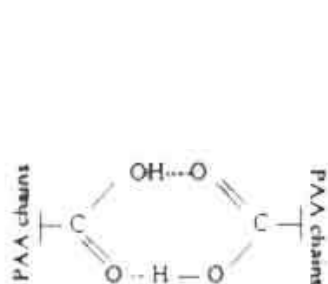
(A) Support aluminium faiblement hydraté



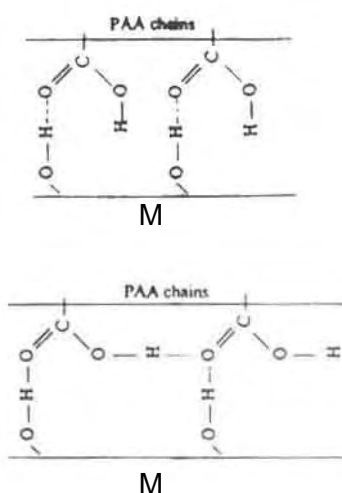
(B) Support aluminium hydraté par immersion dans un bain d'eau bouillante (95°C, 20s)

Fig.3.13 Spectre infrarouge (RAS) d'une fine couche d'EAA (3% de comonomère acide acrylique (AA)) déposé en solution sur de l'aluminium [6]

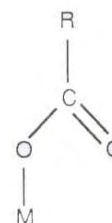
Au contraire, dans le cas du même dépôt sur une surface d'aluminium fortement hydratée (Fig.13 (B)), un large pic apparaît vers 1588 cm^{-1} , révélateur de la formation d'un carboxylate engagé dans une liaison ionique ou complexe.



(A) Acide sous forme dimère



(B) Liaisons de type hydrogène



(C) Liaison de type ester

Fig.3.14 Types de liaisons formées sur des surfaces faiblement hydratées [9, 18]

Dans le cas de dépôt plus épais ($\approx 50 \mu\text{m}$) de polypropylènes fonctionnalisés avec de l'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{COOH}$), Romero et al. [18] mettent aussi en évidence une augmentation de l'intensité du pic du carboxylate quand la surface est hydratée par immersion dans de l'eau bouillante. Pour résumer, l'enrichissement d'une surface en molécules d'eau améliore sensiblement la cinétique de réaction car la densité de sites de réaction potentiels augmente et favorise la formation de fonctions acides.

3.2.4 Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis d'identifier les interactions possibles entre l'anhydride maléique et la surface oxydée de l'aluminium. Plusieurs résultats majeurs sont à souligner :

- le cycle de l'anhydride s'ouvre en présence des molécules d'eau présentes à la surface pour former un diacide qui interagit par réaction acide/base avec un oxyde. Cette réaction engendre la formation de complexes de charge présentant un caractère ionique plus ou moins marqué.
- Les liaisons formées, qu'elles soient purement ioniques ou de type complexe de charge, sont des liaisons « fortes » ($\approx 600\text{-}1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$) comparées à des liaisons de type hydrogène.
- En revanche, la nature exacte des liaisons n'apparaît pas clairement, car les liaisons de type ionique ou complexe donnent des résultats similaires.

Par contre, la spectrométrie infrarouge ne permet pas de quantifier la nature et le nombre de liaisons formées dans les structures multicouches élaborées par extrusion couchage. En effet, les résultats précédents sont obtenus à partir de réactions modèles idéalisant l'interface entre un polypropylène greffé et une feuille d'aluminium. En réalité, la surface d'aluminium peut présenter une couche de contaminant et les couches modèles (polymère ou molécules polaires) ont un taux de fonctionnalité largement supérieur à celui des polypropylènes greffés utilisés en extrusion couchage ($<1\%$). Ces taux de fonctionnalité induisent un nombre d'interactions trop faible vis-à-vis de la résolution d'un spectromètre infrarouge.

Nous avons aussi mis en évidence certains des paramètres qui favorisent la formation des liaisons. La réaction thermo-activée est lente, voire difficile dans le cas des oxydes d'aluminium, à température ambiante. Ce résultat est essentiel pour comprendre le développement de l'adhésion dans le procédé d'extrusion couchage. En effet, le temps caractéristique de ce procédé est de l'ordre de quelques secondes alors que la réaction de l'anhydride maléique avec un oxyde peut continuer au delà de 24h à température ambiante. La thermique du procédé est donc un élément essentiel car elle conditionne la cinétique de la réaction. Malheureusement, cet aspect reste peu traité dans la littérature, ce qui limite pour l'instant les conclusions quant à l'importance de la température sur la cinétique de réaction.

Pour conclure, le nombre de liaisons susceptibles de se former à l'interface dépendra de la nature de la surface réactive, du taux de greffage et de la place des groupements polaires dans la chaîne

polymère. De plus, la mise en œuvre a son importance dans le cas d'assemblages réels car la thermique de refroidissement va contrôler la cinétique des réactions à l'interface liant/aluminium et la cristallinité du film.

3.3 Caractérisation de l'adhésion

Au sens commun du terme, l'adhésion fait référence à la résistance qu'oppose un solide à sa séparation d'une surface. Par définition, l'énergie d'adhésion W_a entre deux solides est l'énergie par unité de surface nécessaire pour les séparer réversiblement. Cependant, dès que les deux surfaces ne sont pas parfaitement planes ou que des interactions (liaisons de type covalente) se créent à l'interface, l'énergie d'adhésion augmente très rapidement. Ceci s'explique par la capacité de l'interface à transmettre des contraintes grâce aux liens mécaniques qui relient les deux surfaces. Lorsqu'on sépare les deux surfaces, des volumes de déformation plus ou moins importants se forment en tête de fissure. Pour des systèmes à forte adhérence, où une énergie importante est dissipée en front de fissure, l'énergie de rupture est fortement couplée aux conditions de sollicitation. L'étude de l'adhésion d'un système est donc indissociable des dimensions des éprouvettes testées et du test d'adhésion.

3.3.1 Etat de l'art

Les tests d'adhésion permettent d'estimer une énergie de rupture à partir d'une donnée macroscopique comme la mesure d'une force (test de pelage) ou d'une distance (test de clivage). Dans le cas des structures multicouches, le test le plus simple à mettre en œuvre est le test de pelage. Du fait de sa simplicité, c'est un des tests les plus répandus pour mesurer l'énergie de séparation de deux solides. La mesure de la force de pelage P appliquée dans une direction θ sur une bande de largeur b (Fig.3.15) permet de déduire aisément l'énergie de séparation des deux surfaces en régime stationnaire ou énergie de pelage G_p :

$$G_p = \left(\frac{P}{b} \right) \cdot (1 - \cos\theta) \quad (\text{Eq.3.1})$$

Cependant, l'énergie de pelage prend en compte les énergies dépensées au cours des processus de dissipation, comme l'énergie dissipée en front de fissure, ou la déformation plastique de l'éprouvette dans le cas de systèmes ductiles. Pour des énergies d'adhésion élevées, les fortes plastifications des éprouvettes contribuent à la majeure partie de l'énergie de pelage enregistrée [21]. Pour connaître réellement l'énergie d'adhésion du système, il faut alors évaluer la quantité d'énergie des processus dissipatifs G_f :

$$G_p = \left(\frac{P}{b} \right) \cdot (1 - \cos\theta) = G_a + G_f \quad (\text{Eq.3.2})$$

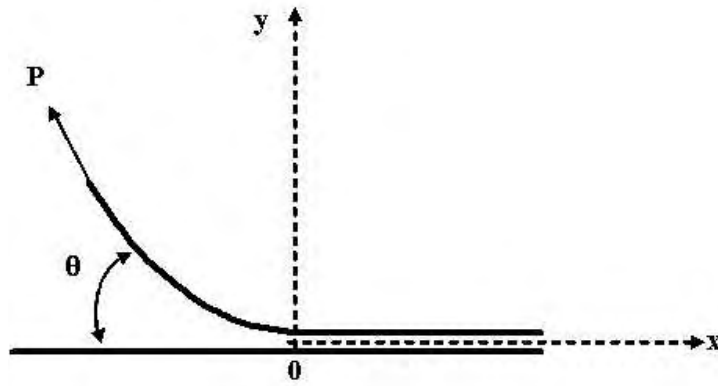


Fig.3.15 Schéma de principe d'un test de pelage

Malheureusement, cette quantité d'énergie est difficile à évaluer car elle dépend des propriétés mécaniques des matériaux, de l'angle θ et du rayon de courbure en front de fissure des bras de pelage (Fig.3.16). En effet, une part importante de l'énergie est dissipée en flexion au cours du pelage. Pour calculer réellement G_f , il faut connaître les rayons de courbures de chaque bras de pelage, le module d'Young et le seuil de plasticité des matériaux [22]. Dans le cadre de notre étude, les dimensions de la structure multicouches (faibles épaisseurs) et la variation des propriétés mécaniques des films polymères (refroidissement différent) rendent difficile l'analyse approfondie du test de pelage.

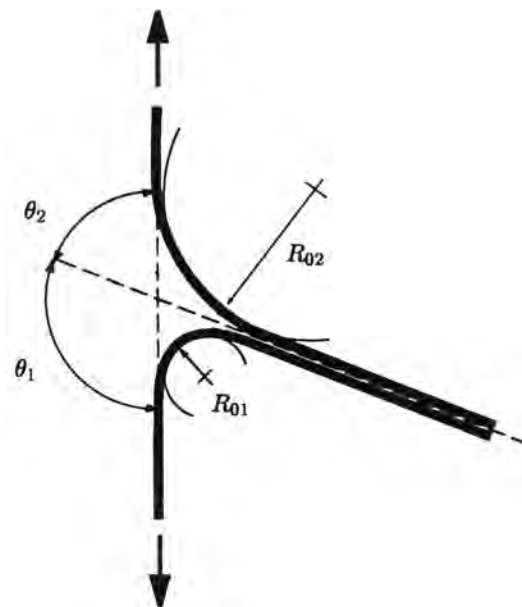


Fig.3.16 Analyse mécanique du test de pelage

Remarque : Le test de clivage est aussi largement utilisé pour mesurer l'adhésion entre deux solides car il permet de séparer deux surfaces en travaillant avec des faibles déformations globales, contrairement au test de pelage (Fig.3.17).

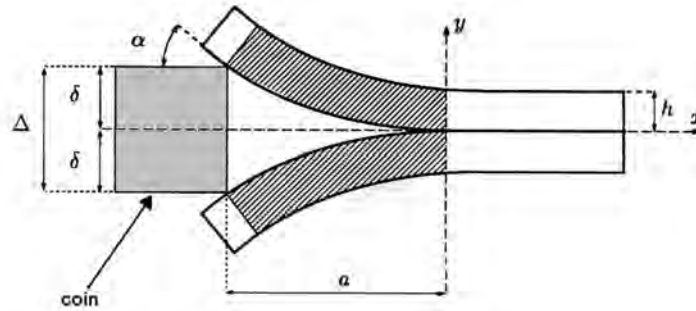


Fig.3.17 Schéma de principe du test de clivage

Malheureusement cette technique peut s'avérer complexe à mettre en place, surtout pour des structures de faibles épaisseurs. Il est alors nécessaire de coller des renforts plus épais à chaque bras de pelage afin de faciliter le test (mise en place du coin), de confiner la déformation et de solliciter élastiquement les bras de pelage [21]. Cette technique nécessite un long travail de préparation, difficile à appliquer pour une étude systématique de l'adhésion dans les structures multicouches PP/Al : choix d'une colle (difficulté supplémentaire dans le cas du polypropylène), choix des renforts, choix des conditions de sollicitation pour minimiser l'énergie dissipée dans les bras de pelage.

3.3.2 Mesures de l'adhérence

L'adhérence a été mesurée grâce à un test de pelage libre. Les épaisseurs de la structure multicouche, obtenue par extrusion couchage, ont été optimisées de telle sorte que naturellement, l'angle obtenu θ soit de 180° (Fig.3.18). Le but est de réaliser un test reproductible pour s'affranchir au maximum du rayon de courbure des 2 bras [21] qui influe sur les mesures d'adhérence. L'autre méthode aurait été de réaliser un test de pelage à 90° . Néanmoins, ce test aurait nécessité de renforcer l'une des interfaces par un substrat rigide (difficile dans le cas d'une structure PP/Al).

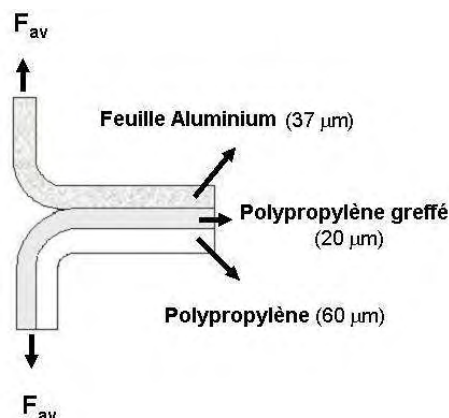


Fig.3.18 Dimensions des éprouvettes de pelage

Ce test de pelage en T, ou à géométrie libre, est réalisé juste après les essais d'extrusion couchage puis au bout de trois semaines. Pour chaque condition de procédé, cinq échantillons, de largeur 15 mm, ont été testés pour une vitesse de traverse constante de 200 mm.min⁻¹.

En considérant la force de pelage moyenne F_{av} , l'énergie de pelage est calculée à partir de l'équation 3.3. Cette énergie varie de 0 à 1500 J/m² selon les conditions de mise en œuvre.

$$G_p = \left(\frac{2F_{av}}{b} \right) \text{ avec } b \text{ la largeur du bras de pelage} \quad (\text{Eq.3.3})$$

Remarques:

1. Evolution de la force de pelage au cours du temps:

Nous avons reporté sur la figure 3.19 l'évolution de la force de pelage au cours du temps pour différents essais. Il s'avère que la force de pelage augmente, selon les essais, avant de se stabiliser. Ce phénomène est surtout flagrant dans les premières heures suivant l'élaboration des structures. Il est aussi observé par d'autres auteurs [32]. Une des explications données dans la littérature est la réorientation des fonctions polaires à l'interface (Fig.3.12) qui serait favorable à l'adhésion. Une autre explication serait un phénomène de relaxation des contraintes à l'interface.

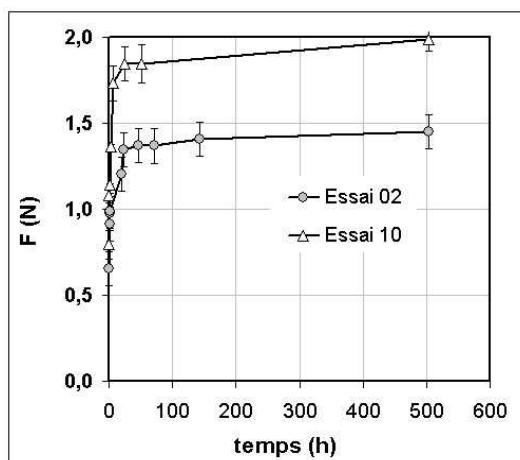


Fig.3.19 Evolution de la force de pelage au cours du temps.

Cas des essais 02 (CoP / PP_g / Al) et 10 (CoP / HP_gB / Al) (Voir Annexe 1)

Le test, réalisé au bout de 3 semaines (force de pelage stable), s'avère très discriminant pour caractériser l'adhésion dans les structures multicouches.

2. Motivations pour mesurer la densité de liaisons

Dans les structures multicouches réalisées par extrusion couchage, la formation de liaisons entre les greffons AM et l'aluminium est la première des explications au renforcement de l'interface. Il paraît important de développer une méthode pour quantifier la réaction chimique entre les chaînes

polymères greffées et les oxydes d'aluminium (suite de ce chapitre) et mieux comprendre les mécanismes d'adhésion.

La force de pelage dépend du nombre de liaisons formées à l'interface, des mécanismes de dissipation d'énergie en tête de fissure (crazing, cavitation) et des propriétés macroscopiques du film (déformation élastique ou plastique) couché sur l'aluminium. Ces propriétés sont liées à la microstructure des films (morphologie, taux de cristallinité) développée lors du refroidissement. D'autres phénomènes peuvent aussi engendrer une bonne ou mauvaise adhésion, notamment le parfait contact entre le film polymère et la surface d'aluminium. Un « mouillage insuffisant » sera défavorable à l'adhésion, la rugosité naturelle de la feuille d'aluminium favorisant un certain ancrage mécanique. De plus, ce mouillage insuffisant diminuera la « surface réactive », donc la probabilité de créer des liens à l'interface. Ces divers paramètres seront explorés dans la suite de la thèse (cf. chapitre 4).

3.4 Mesure de la densité de liaisons à l'interface par XPS

3.4.1 Théorie générale

3.4.1.1 Mesures de l'épaisseur des couches

La technique XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est souvent utilisée pour caractériser la surface d'un matériau d'une manière qualitative (nature des éléments présents) ou quantitative (concentration des éléments). L'XPS sert aussi à identifier la nature des liaisons chimiques, à déterminer des profils de concentration en profondeur, ou à mesurer les épaisseurs d'un système multicouches.

La surface d'une feuille d'aluminium est naturellement composée d'une couche d'oxyde hydratée. En réalité, une couche de contaminants (éléments carbonés) recouvre cette couche d'oxydes, compte tenu du grand nombre de groupements polaires très réactifs à la surface. Les origines de cette couche de contaminants fixés sur les surfaces d'aluminium sont bien connues [28-30].

En effet, les surfaces d'aluminium présentent, après un traitement de surface, leur capacité maximale à former des liaisons. Lorsque cette surface oxydée est exposée à l'air ambiant pendant une longue durée, de l'eau ainsi que des composés organiques sont absorbés (Fig.3.20). Cette contamination provoque une diminution de sa capacité à absorber de nouveaux éléments ou à créer des liaisons (Fig.3.21). Un schéma idéalisé de la surface d'aluminium avant l'étape de couchage est présenté Figure 3.22. Cette surface se compose d'une couche d'oxyde d'épaisseur d_{ox} recouverte d'une couche d'éléments carbonés d'épaisseur d_c .

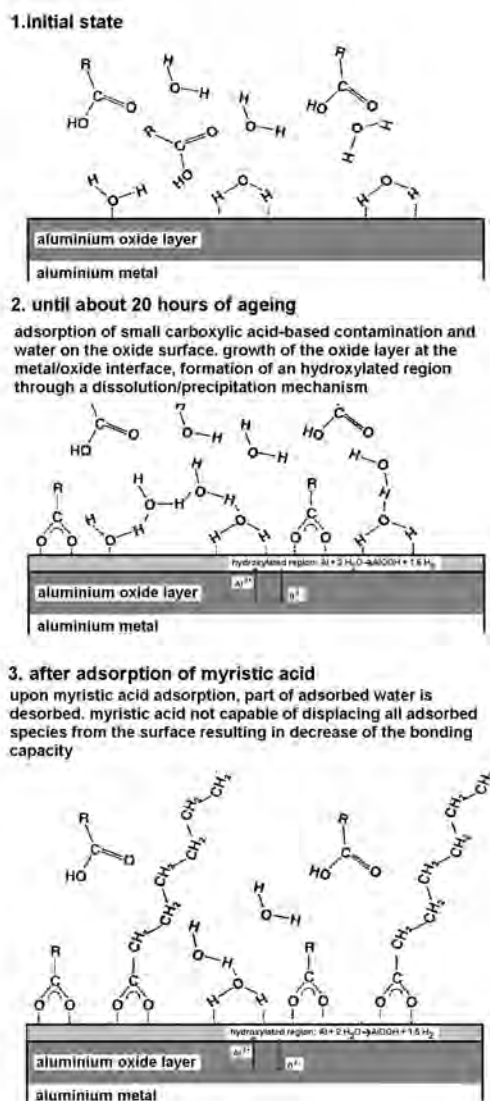


Fig.3.20 Schéma des réactions qui ont lieu pendant le vieillissement d'une surface oxydée d'aluminium dans l'air environnant- Influence sur la réactivité de surface vis-à-vis des réactions de chimisorption de molécules portant des groupements carboxyliques (COOH) [30]

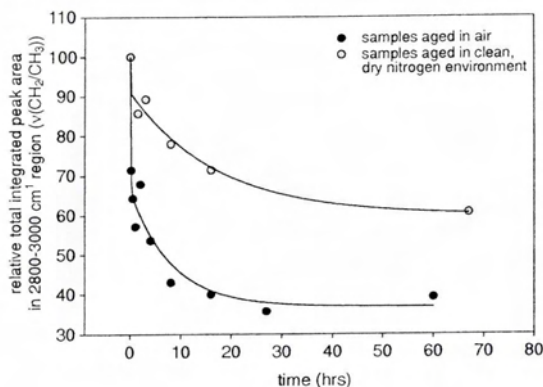


Fig.3.21 Capacité d'une surface oxydée d'aluminium à former des liaisons avec des molécules portant des groupements carboxyliques en fonction de la durée du vieillissement de la surface d'aluminium dans l'air ambiant ou dans un environnement contrôlé (N_2 , sec, nettoyé) [30]. La somme des intégrales des pics du spectre infrarouge d'une surface d'aluminium dans la région $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, après adsorption d'une solution d'acide myristique, permet d'évaluer la capacité de la surface à former des liaisons. Les résultats sont normalisés par rapport à la quantité d'acide myristique adsorbée sur une surface d'aluminium vierge nettoyée

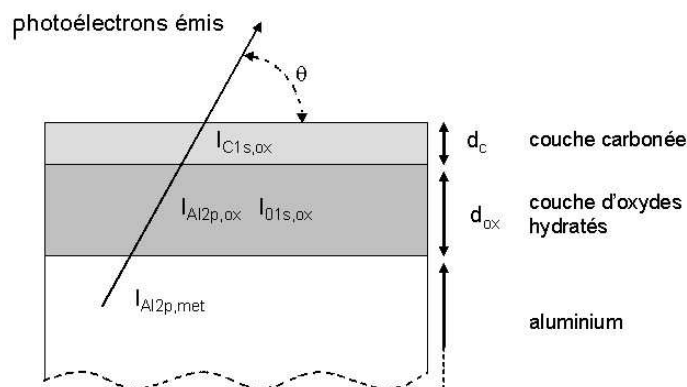


Fig.3.22 Représentation de la surface analysée par XPS

En considérant que les surfaces sont planes et que la couche carbonée est homogène en épaisseur, nous pouvons estimer l'épaisseur de chaque couche à partir des spectres XPS collectés. Cette méthode a été proposée par van den Brand [13] pour mesurer les épaisseurs d'un système multicouches. En s'inspirant de travaux portant sur la mesure de la densité d'hydroxyles absorbés sur une surface métallique [23-24], il propose de calculer d_c et d_{ox} en comparant le rapport des intensités des pics respectifs de C_{1s} , O_{1s} , $Al_{2p,ox}$ et $Al_{2p,met}$ mesurés expérimentalement avec les rapports des intensités théoriques. En effet, théoriquement, l'intensité I_A des photoélectrons éjectés d'un atome A situé à une distance z de la surface analysée peut s'écrire :

$$I_A = K \sigma_A \int_{z=0}^{\infty} C_A(z) \exp\left(-\int_{z=0}^z \frac{dz'}{\lambda_A(z') \sin\theta}\right) dz \quad (\text{Eq.3.4})$$

où K est une constante dépendant de l'instrument utilisé, σ_A est la section efficace d'ionisation (cross section of photoionisation), $\lambda_A(z)$ le libre parcours moyen des électrons émis à une distance z (depth z -dependent inelastic mean free path of the photoelectrons), $C_A(z)$ est la concentration en élément A, et θ est l'angle entre l'échantillon et le détecteur (Fig.3.22).

En combinant les expressions obtenues pour chaque couche à partir de l'équation 3.4, nous arrivons au système d'équations suivant :

$$\left(\frac{I_{Al2p,met}}{I_{C1s}}\right) = \left(\frac{\rho_{Al}/A_{Al}}{\rho_C/A_C}\right) \cdot \frac{\sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p,met}}{\sigma_{C1s} \lambda_{C1s}^c} \frac{\exp(t_1) \cdot \exp(t_2)}{[1 - \exp(t_3)]} \quad (\text{Eq.3.5})$$

$$\left(\frac{I_{Al2p,ox}}{I_{O1s,ox}}\right) = n_1 F \frac{[1 - \exp(t_4)] \exp(t_5)}{[1 - \exp(t_6)] \exp(t_7)} \quad (\text{Eq.3.6})$$

$$\left(\frac{I_{Al2p,met}}{I_{O1s,ox}}\right) = n_2 \left(\frac{\rho_{Al}/A_{Al}}{\rho_{ox}}\right) \cdot F \frac{\lambda_{Al2p,met}}{\lambda_{Al2p,ox}^{ox}} \frac{\exp(t_1) \cdot \exp(t_2)}{[1 - \exp(t_6)] \cdot \exp(t_7)} \quad (\text{Eq.3.7})$$

avec:

$$\begin{aligned} t_1 &= -\frac{d_{ox}}{\lambda_{Al2p,met}^{ox} \cdot \sin\theta}, \quad t_2 = -\frac{d_C}{\lambda_{Al2p,met}^c \cdot \sin\theta}, \quad t_3 = -\frac{d_C}{\lambda_{C1s}^c \cdot \sin\theta} \\ t_4 &= -\frac{d_{ox}}{\lambda_{Al2p,ox}^{ox} \cdot \sin\theta}, \quad t_5 = -\frac{d_C}{\lambda_{Al2p,ox}^c \cdot \sin\theta}, \quad t_6 = -\frac{d_C}{\lambda_{O1s,ox}^{ox} \cdot \sin\theta}, \\ t_7 &= -\frac{d_C}{\lambda_{O1s,ox}^c \cdot \sin\theta} \quad n_1 = \left(\frac{n_{Al}}{1 - n_{Al}}\right), \quad n_2 = \left(\frac{n_{Al} + (1 - n_{Al})A_O}{1 - n_{Al}}\right), \\ F &= \frac{\sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p,ox}^{ox}}{\sigma_{O1s} \lambda_{O1s,ox}^{ox}} \end{aligned} \quad (\text{Eqs.3.8})$$

Dans les équations Eq.3.5 à Eqs.3.8, $I_{Al2p,met}$ et $I_{Al2p,ox}$ sont les valeurs de l'intensité des photoélectrons provenant des ions Al de la couche d'aluminium et de la couche d'oxyde (Fig.3.22). De même, $I_{O1s,ox}$ et I_{C1s} sont les intensités respectives des électrons des ions oxygènes de la couche d'oxyde et des ions carbones de la couche carbonée. A_{Al} , A_O et A_C sont les masses atomiques de l'aluminium, de l'oxygène et du carbone. Les notations ρ et n_{Al} correspondent respectivement à la densité d'une couche (par exemple, celle de l'aluminium) et à la fraction molaire de l'aluminium dans la couche d'oxyde. Enfin, σ_{Al2p} , σ_{C1s} et σ_{O1s} sont les sections efficaces d'ionisation des électrons émis et λ_A^B correspond au libre parcours moyen d'un électron issu de l'élément A et qui a traversé la couche B. Tous ces paramètres sont résumés dans le tableau 3.5.

La démarche itérative adoptée pour calculer les épaisseurs d_{ox} et d_c est alors la suivante :

1. estimation d'une valeur de d_c et calcul de d_{ox} grâce à l'équation 3.5 et à la mesure de $(I_{Al2p,met}/I_{C1s})$,
2. calcul de n_{Al} à partir des mesures de $(I_{Al2p,ox}/I_{O1s,ox})$ (voir Eq.3.6),
3. calcul de $(I_{Al2p,met}/I_{O1s,ox})$ à partir de l'équation 3.7. Cette valeur est comparée au rapport des intensités expérimentales correspondantes.
4. ajustement de d_c pour minimiser l'écart entre le rapport des intensités théoriques $(I_{Al2p,met}/I_{O1s,ox})$ et expérimentales.

Masse atomique (g/mol)	A_C	12	Section efficace σ	σ_{C1s}	1	Densité ρ	ρ_{PP}	0,9
	A_O	16		σ_{O1s}	2,93		ρ_{Al2O3}	3,5
	A_{Al}	27		σ_{Al2p}	0,18		ρ_{Al}	2,7

Libres parcours moyens								
Couche carbonée	λ_{C1s}^c	3,7	Couche oxydée	$\lambda_{O1s,ox}^{ox}$	2,1	Aluminium	$\lambda_{Al2p,met}$	2,6
	$\lambda_{O1s,ox}^c$	3,2		$\lambda_{Al2p,met}^{ox}$	2,8			
	$\lambda_{Al2p,met}^c$	4,2		$\lambda_{Al2p,ox}^{ox}$	2,8			
	$\lambda_{Al2p,ox}^c$	4,2						

Tableau 3.5 Données utilisées pour le calcul des épaisseurs des différentes couches par XPS

3.4.1.2 Calcul de la densité de liaisons

Pour quantifier le nombre de liaisons formées à l'interface entre les chaînes de polypropylènes greffés AM et les oxydes d'aluminium, il est nécessaire de dissoudre le film polymère. Pour calculer la densité surfacique de liaisons à l'interface Σ (Fig.3.23), il faut supposer que :

- le protocole de dissolution ne détruit pas les liaisons,
- la couche carbonée présente à la surface n'est composée que des chaînes liées avec les oxydes d'aluminium.
- Chaque chaîne greffée n'est liée qu'une seule fois par une liaison avec la surface d'aluminium.

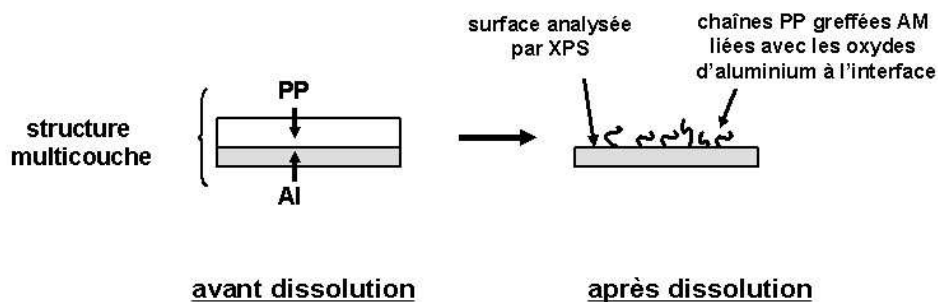


Fig.3.23 Représentation de la surface analysée par XPS

Cette densité s'exprime en fonction de l'épaisseur de couche carbonée d_c :

$$\Sigma = \frac{N_a \rho}{M_n} d_c \quad (\text{Eq.3.9})$$

avec N_a le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique du polypropylène ($\rho_{pp} = 900 \text{ kg.m}^{-3}$) et M_n la masse molaire moyenne en nombre.

Cette méthode a été utilisée avec succès pour quantifier la densité de copolymères créées à l'interface d'un système polyamide/polypropylène greffé AM [25-26].

3.4.2 Protocole expérimental

3.4.2.1 Préparation des échantillons

Pour dissoudre le film polymère, nous avons choisi de plonger la structure multicouches dans des bains successifs de xylène (température T , durée totale t). Le protocole de dissolution est le suivant :

1. dissolution du film polymère dans un premier bain de xylène à une température T ($T = 80, 100, 120^\circ\text{C}$) pendant 10 min (t_1),
2. rinçage de la feuille d'aluminium dans de l'éthanol et de l'heptane,
3. deuxième dissolution pendant une durée t_2 (min) dans un nouveau bain de xylène à une température T ,

4. rinçage dans l'éthanol et l'heptane avant analyse.

Un inertage par azote est réalisé pour minimiser les réactions d'oxydation au cours des dissolutions. Nous avons fait varier la durée totale de dissolution de 10 à 60 min pour connaître l'impact du temps de dissolution sur les mesures de densité de liaisons ($t = t_1 + t_2$ (min)).

3.4.2.2 Acquisition des spectres XPS

Les acquisitions ont été réalisées en utilisant un XPS de type Ribbus (système Mac 2) avec une source Al $K_{\alpha 1}$ monochromatique ($h\nu = 1486.6$ eV). L'angle moyen d'analyse entre l'échantillon et le détecteur est de $\theta = 90^\circ$. Nous avons réalisé des spectres entre 0 et 1 400 eV afin d'identifier chaque élément composant la surface (Fig.3.24). Seuls les pics relatifs aux éléments C, O et Al ont été observés. Puis, des spectres fenêtrés ont été effectués autour des énergies 71,5 , 285 et 530 eV avec un pas 0,1 eV pour mesurer l'intensité respective des pics C1s, O1s et Al2p.

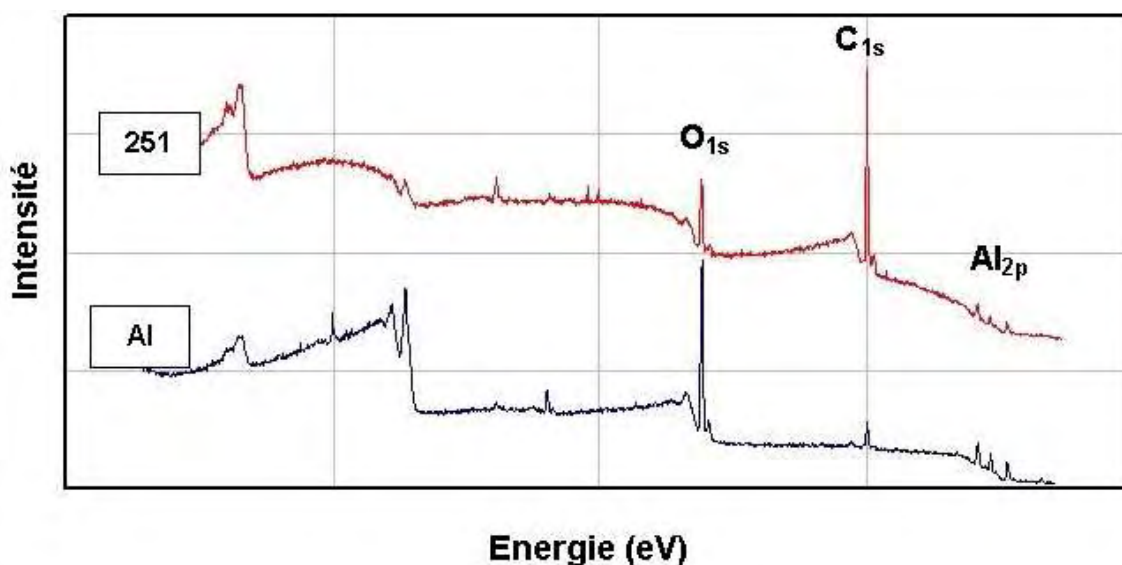


Fig.3.24 Spectre XPS d'une feuille d'aluminium vierge et d'une structure multicouche (Essai 251) après dissolution (100°C, 25min)

L'intensité de chaque pic est calculée par intégration après la soustraction de la ligne de base (méthode de Shirley). De plus, le pic Al_{2p} est décomposé en deux pics à l'aide de fonctions gaussiennes pour tenir compte de la contribution des oxydes d'aluminium (74 et 71,5 eV) (Fig.3.25) [27]. A partir des mesures XPS, une valeur de d_c puis de Σ est calculée en tenant compte de la masse moyenne M_n des chaînes greffées. Dans le cas des mélanges, cette masse molaire moyenne

correspond à celle des liants purs utilisés (HP_g1-4, HP_gA et CoP_g1-2). Pour chaque condition d'élaboration, deux ou trois mesures XPS ont été réalisées en prélevant différents échantillons. L'écart type moyen est de l'ordre de 0.003 ch/nm² pour la densité de liaisons Σ (0,04 à 0,12 ch.nm⁻²).

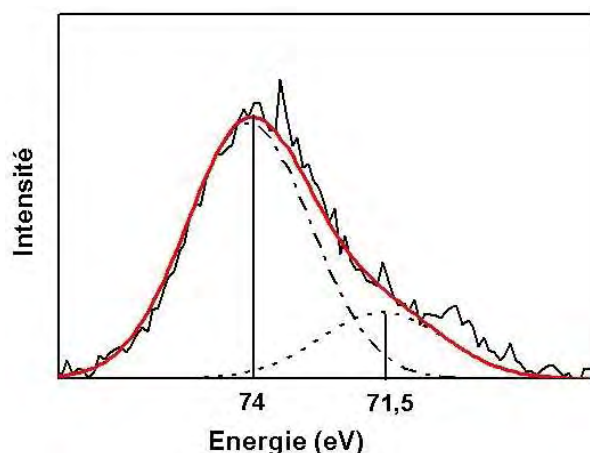


Fig.3.25 Décomposition du pic Al_{2p} à l'aide de gaussiennes

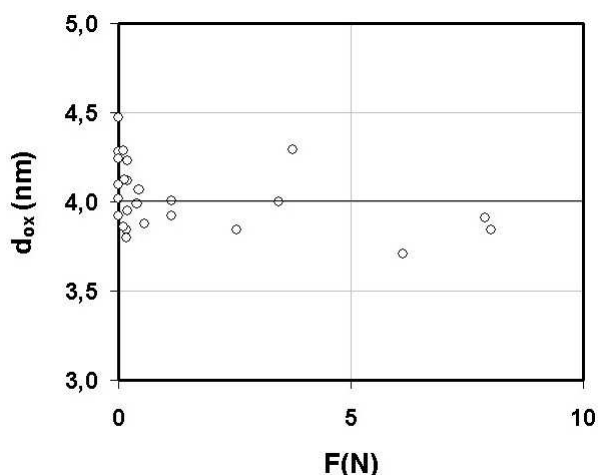


Fig.3.26 Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la force de pelage

3.4.3.3 Epaisseur de la couche d'oxyde

A partir de la mesure de l'intensité des pics correspondant aux bandes Al_{2p}, O_{1s} et C_{1s}, les épaisseurs de la couche carbonée et de la couche d'oxydes sont calculées. En reportant sur un même graphique les épaisseurs de la couche d'oxyde mesurée sur différents échantillons (aluminium vierge, surface d'aluminium après dissolution (structure multicouches)), on remarque que les mesures sont reproductibles (Fig.3.26). L'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 4 nm, valeur comparable aux données reportées dans la littérature (ex : van den Brand [13] $d_{ox} = 1,6 - 5$ nm).

3.5 Application au système polymère greffé / aluminium

3.5.1 Validation du protocole de mesure

3.5.1.1 Choix des conditions opératoires

Afin de choisir les conditions de dissolution optimales, nous avons fait varier deux paramètres de dissolution: le temps total de dissolution et la température du bain de xylène. Trois échantillons ont été testés en extrusion couchage (Annexe 1):

- un échantillon dont l'adhérence est faible (Essai 246, (5 m/min, $T_{CR1} = 23^{\circ}\text{C}$), $F_p = 0 \text{ N}$),
- un échantillon dont l'adhérence est élevée (Essai 251, (25 m/min, $T_{CR1} = 94^{\circ}\text{C}$), $F_p = 8,4 \text{ N}$),
- un échantillon témoin (feuille d'aluminium vierge).

En augmentant le temps de dissolution ($T = 100^{\circ}\text{C}$), l'épaisseur de la couche carbonée déterminée par XPS décroît rapidement, quels que soient les échantillons caractérisés (Fig.3.27 (A) et (B)). A partir de 15 min de dissolution ($t = 10 \text{ min} + 5 \text{ min}$), les mesures ne varient plus. Ceci semble indiquer que les chaînes greffées ou non greffées, qui ne sont pas liées à l'interface, ont été dissoutes et extraites de la surface analysée.

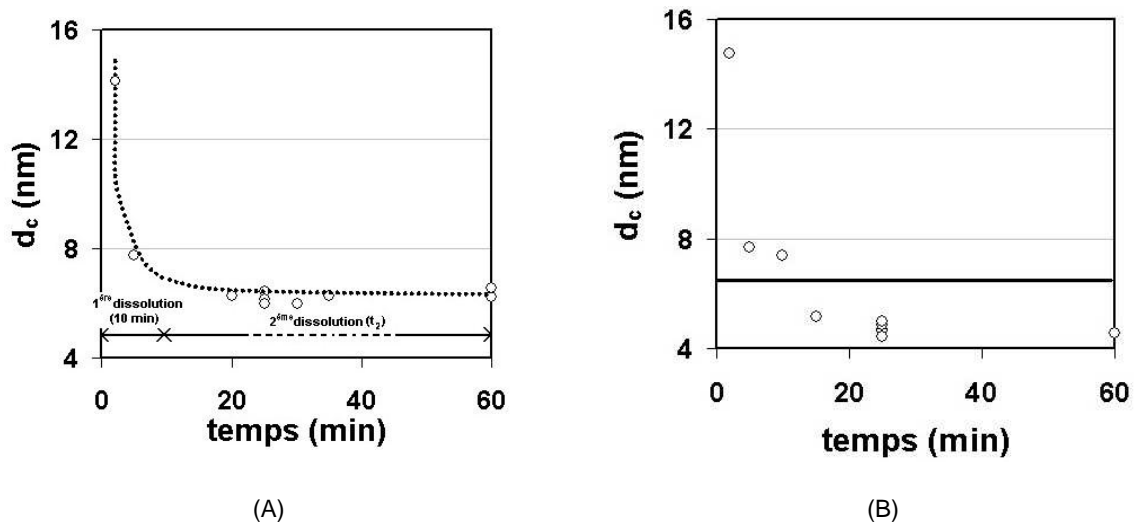


Fig.3.27 Evolution de l'épaisseur de la couche carbonée d_c en fonction du temps total de dissolution à 100°C : (A) Essai 251 (B) Essai 246

Au-delà d'une température de 100°C , la température de dissolution n'a pas d'impact réel sur les mesures (Fig.3.28 (A)). Pour une température inférieure, le film polymère n'est pas dissout totalement. Pour évaluer la densité surfacique de liaisons créées à l'interface polymère/aluminium pour chaque condition d'élaboration (U_f , T_{CR1}), nous avons donc choisi les conditions suivantes:

- premièrement, le film polymère est dissout dans un bain de xylène à 100°C pendant 10 min, puis la surface d'aluminium obtenue est rincée dans l'éthanol,
- une deuxième dissolution est effectuée pendant 15 min afin d'extraire totalement les dernières chaînes non liées à l'interface avant de nettoyer successivement à l'éthanol et à l'heptane la surface à analyser.

Lorsqu'on applique les conditions de dissolution optimisées, l'épaisseur de la couche carbonée d_c augmente lorsque les valeurs d'adhérence sont élevées (Fig.3.28 (B)). De plus, dans le cas des structures multicouches, l'épaisseur de la couche carbonée est significativement plus importante

après dissolution que celle de la couche de contaminants présents naturellement sur la surface oxydée d'une feuille d'aluminium.

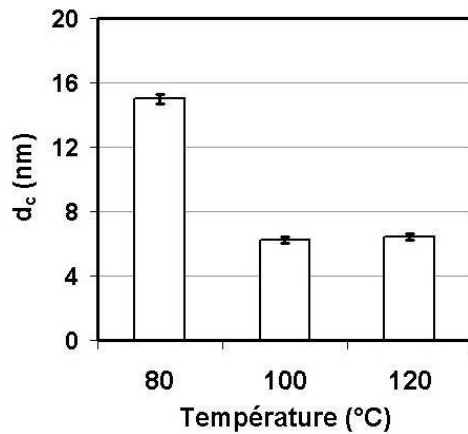


Fig.3.28 (A) Evolution de d_c en fonction de la température de dissolution ($t = 25$ min. Cas de l'essai 251

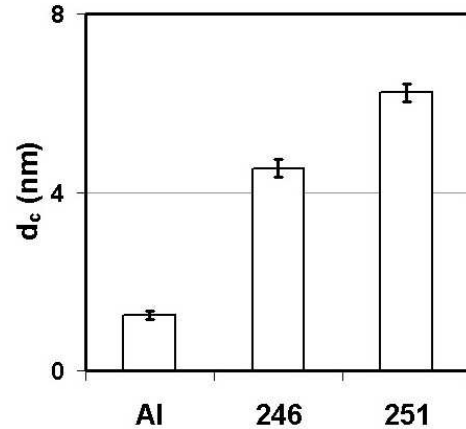


Fig.3.28 (B) Comparaison de l'épaisseur d_c de divers échantillons. Conditions de dissolution ($t = 25$ min, 100°C)

3.5.1.2 Premières conclusions

Le calcul de la densité de liaisons repose sur l'hypothèse suivante: la couche carbonée caractérisée par XPS n'est constituée que de chaînes greffées liées aux oxydes d'aluminium. Or, une surface d'aluminium est recouverte initialement d'une couche de contaminants (Fig.3.28 (B)). Malgré cette couche adsorbée à la surface, des composés organiques comme les chaînes greffées peuvent encore réagir avec des sites d'absorption encore libres (voir Fig.3.21). Ceci reste à vérifier quand un film polymère encore à l'état fondu réagit avec la feuille d'aluminium (Fig.3.28 (B) cas de la surface d'aluminium).

3.5.2 Réaction secondaire au cours des dissolutions

Pendant les dissolutions, il peut se produire une réaction additionnelle entre des chaînes greffées libres, qui n'ont pas réagi au cours de l'extrusion couchage, et les oxydes d'aluminium. Cette réaction peut être importante, surtout si :

1. les sites de réaction sont encore nombreux (peu ou pas de chaînes déjà liées à l'interface),
2. les chaînes greffées sont proches de l'interface.

Afin de mieux comprendre et de quantifier ces réactions supplémentaires, deux expériences ont été menées:

- Expérience A : réaction entre des chaînes greffées en solution et une surface d'aluminium vierge,
- Expérience B : réaction secondaire au cours d'une dissolution, impact de la gêne stérique à l'interface.

3.5.2.1 Effet de la concentration des chaînes greffées

Dans un premier temps, nous avons étudié la réaction entre des chaînes greffées libres et une surface d'aluminium (Expérience A) au cours d'une dissolution (xylène, 25min, 100°C) (Fig. 3.29). La concentration en chaînes greffées a été ajustée ($C_{HPg2} = 0$ à 1,9 g/l) en ajoutant des granules de polypropylène greffé anhydride maléique dans le bain de xylène. La concentration spécifique « 0,06g/l », choisie comme référence, correspond à la concentration en chaînes greffées d'un échantillon analysé par XPS (dimension 10*10 mm², épaisseur de liant = 20 µm).

La figure 3.30 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche carbonée (mesures XPS) en fonction de la concentration en chaînes greffées C_{HPg2} . La quantité de carbone absorbé à la surface (composés organiques liés aux oxydes d'aluminium) augmente très lentement en fonction du nombre de chaînes greffées libres en solution. Même pour des concentrations élevées ($C_{HPg2} = 1.9$ g/l), la couche absorbée est deux fois moins importante que la couche carbonée mesurée lors des essais d'extrusion couchage (essai 297 : adhérence nulle (identique à l'essai 247 mais le liant PP_g est remplacé par le liant modèle 2)). Ce résultat démontre que la cinétique de réaction des chaînes libres en solution est lente et que le nombre de liaisons créées au cours de l'extrusion couchage est nettement plus important.

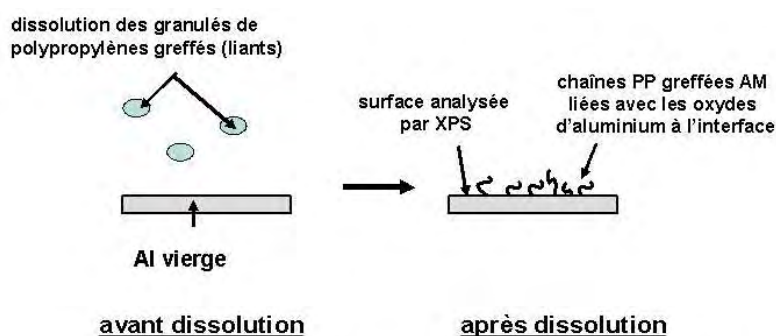


Fig.3.29 Représentation de la surface analysée par XPS- Expérience A

Cependant, cette réaction parasite est peut être beaucoup plus importante quand les chaînes de PP greffées sont confinées au voisinage de l'interface.

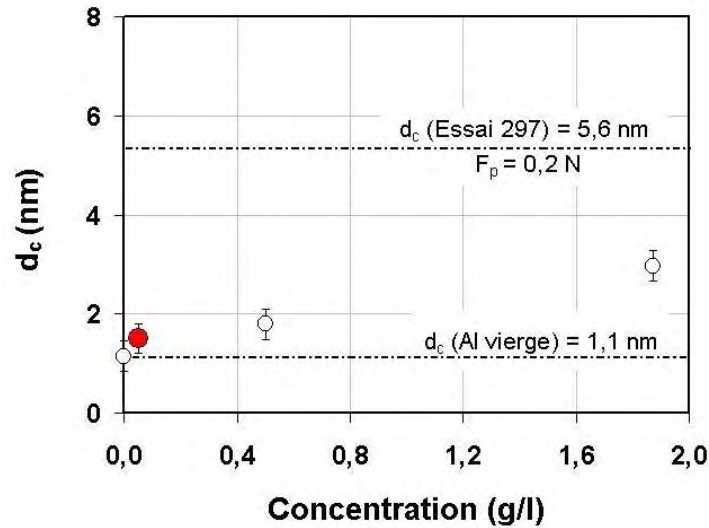


Fig.3.30 Evolution de d_c en fonction de la concentration en chaînes greffées (C_{HPg2}) dans le bain de xylène. Comparaison avec l'épaisseur de la couche de contaminant d'une surface vierge et de la couche carbonée mesurée dans le cas de l'essai 297 (liant 2, 5 m/min, $T_{CR1} = 90^\circ\text{C}$).

● référence (0,06 g/l) ○ points expérimentaux

3.5.2.2 Impact de la densité initiale de liaisons formées à l'interface

Afin de répondre à cette question, une expérience particulière a été réalisée (Expérience B). Nous avons appliqué le protocole de dissolution, défini précédemment, à un échantillon spécifique formé d'un film polymère multicouches (polypropylène/liant) déposé sur une feuille d'aluminium vierge. Afin d'assurer un bon contact entre les deux surfaces, le film polymère est maintenu mécaniquement par la feuille d'aluminium dont les bords ont été recourbés (Fig.3.31).

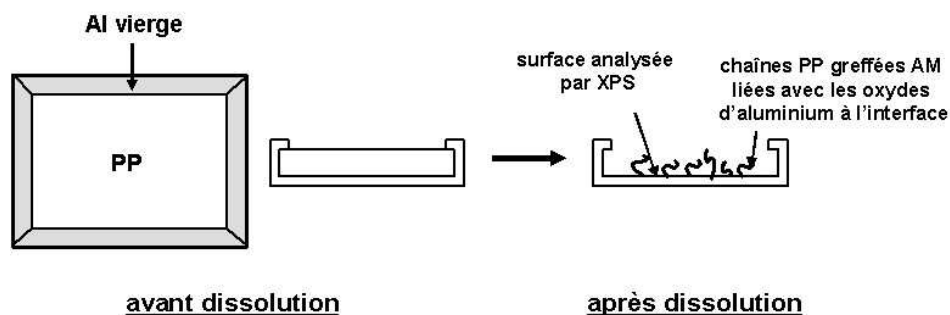


Fig.3.31 Représentation de la surface analysée par XPS- Expérience B

La figure 3.32 présente les mesures par XPS de l'épaisseur de la couche carbonée dans le cas de l'expérience A et B, l'épaisseur de la couche carbonée initialement présente sur une surface d'aluminium vierge, et les épaisseurs minimale et maximale mesurées dans le cas des structures

multicouches. La comparaison des différents résultats confirme notre hypothèse initiale : la réaction additionnelle au cours de la dissolution du film polymère est plus importante lorsque les chaînes greffées sont proches de l'interface. En effet, la cinétique de réaction des chaînes greffées, libres en solution, est plus lente (expérience A) car la probabilité qu'une chaîne greffée soit en contact avec les oxydes d'aluminium est beaucoup plus faible.

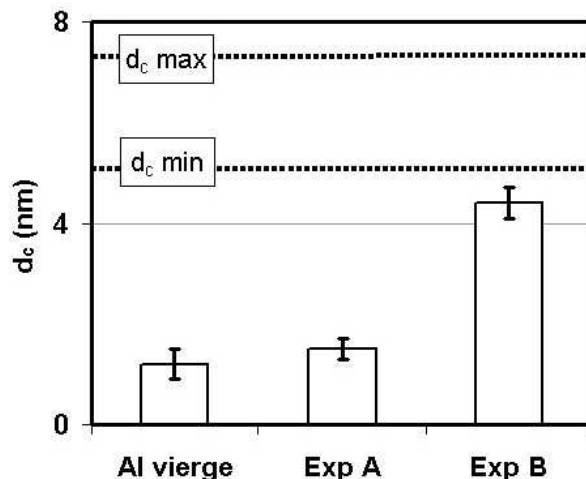


Fig.3.32 Mesures de l'épaisseur de la couche carbonée d_c pour différentes expériences :

- Expérience A : aluminium vierge + $C_{HPG2} = 0,06$ g/l (cas de liant 2)
- Expérience B : film polymère en contact avec une feuille d'aluminium vierge (cas Al + film polymère issu de l'essai 297 (liant 2, 5 m/min, $T_{CR1} = 90^\circ\text{C}$))
- Surface vierge
- Extremums mesurés dans le cas des structures multicouches CoP / Liant 3 / Al élaborées par extrusion couchage

Cependant, au cours de la diffusion du xylène au sein du film polymère, l'apport supplémentaire en chaînes greffées reste inférieur au nombre de chaînes mesurées dans le cas des structures multicouches (d_c (Exp B) < d_c min). Cette réaction supplémentaire va dépendre du nombre de sites réactionnels disponibles et de la mobilité des chaînes au voisinage de l'interface. L'erreur commise, en mesurant l'épaisseur de la couche carbonée puis en calculant la densité de liaisons, dépendra alors de la densité de chaînes déjà liées avec les oxydes d'aluminium, avant la dissolution.

Pour illustrer l'influence de cette gêne stérique sur la mesure finale, nous avons analysé divers échantillons par XPS en réalisant l'expérience B à partir de surfaces d'aluminium dont la densité initiale de liaisons est connue. Ces surfaces d'aluminium issues de structures multicouches (Essai 297, Essais 276-277) ont été obtenues en dissolvant le film polymère (Protocole de dissolution 1).

D'après la figure 3.33, l'écart entre la densité de chaînes mesurée par XPS et la densité réelle à l'interface (c'est-à-dire la densité existant avant dissolution) est minimisé lorsque la gêne stérique augmente. En effet, la quantité supplémentaire de liaisons créées décroît car les liaisons déjà formées augmentent la gêne stérique et diminuent le nombre de sites potentiels de réaction. Cette dernière

remarque est primordiale pour la suite du chapitre. En effet, malgré cette réaction secondaire qui fausse les résultats, il est possible de comparer les densités de liaisons mesurées car les différences observées entre les essais sont, en réalité, plus importantes.

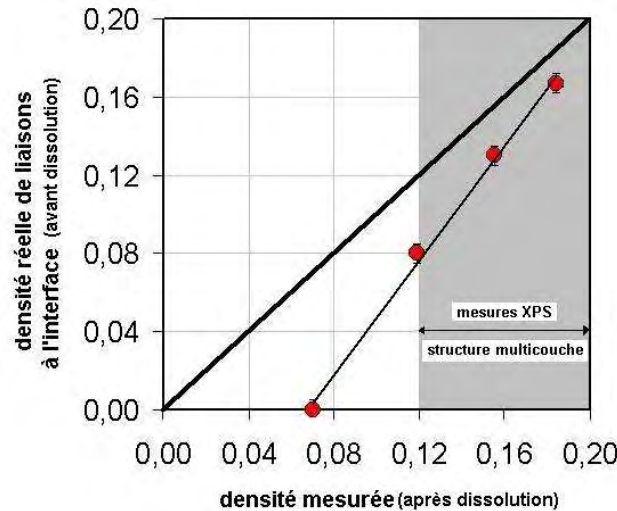


Fig.3.33 Ecart entre la densité mesurée et la densité réelle à l'interface
Cas de structures CoP / liant 2 / Al

3.5.2.3 Conclusion

Nous avons démontré la validité du protocole mis en place pour mesurer la densité de liaisons, qui se sont formées à l'interface au cours du procédé d'extrusion. La densité de liaisons est calculée en analysant la surface d'aluminium par XPS, après la dissolution du film polymère dans un bain de xylène chaud. La dissolution ne semble pas détruire les liaisons entre les chaînes greffées et les oxydes d'aluminium.

Néanmoins, nous surestimons la densité réelle de liaisons à l'interface car une réaction supplémentaire a lieu lors des dissolutions. Cette réaction secondaire est due à la présence de chaînes greffées libres près de l'interface, le temps que le xylène diffuse jusqu'à l'interface liant/aluminium. Lorsque le film est totalement dissous, la cinétique de cette réaction est beaucoup plus lente. Cet apport de liaisons supplémentaires est fortement lié à la gêne stérique des chaînes déjà liées et au nombre de sites potentiels pour la réaction. Ainsi, le protocole de dissolution a tendance à diminuer les écarts réels entre les essais. Nous pouvons donc comparer les différents essais, si les écarts sont suffisants, tout en gardant à l'esprit que les résultats présentés sont surestimés.

3.5.3 Application aux structures multicouches

3.5.3.1 Cas du liant commercial

Nous avons appliqué le protocole de mesure à l'ensemble des structures réalisées par extrusion couchage. Dans le cas du liant commercial (PP_g), la figure 3.34 montre l'évolution de l'énergie de pelage en fonction de la densité de liaisons non corrigée. Ce graphique illustre parfaitement le lien entre l'adhésion et le nombre d'interactions entre le film polymère couché et la feuille d'aluminium. Ainsi, l'énergie de pelage augmente fortement au-delà d'une densité de liaisons de 0,11 ch/nm².

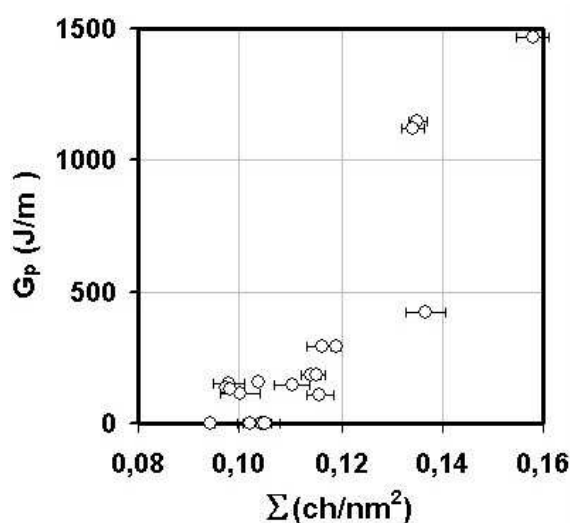


Fig.3.34 Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la densité de liaison mesurée par XPS (sans correction)

De même, il est intéressant de noter que les densités de liaisons mesurées sont compatibles avec le nombre de fonctions hydroxyles (OH) présentes à la surface. En général, les valeurs indiquées dans la littérature sont de l'ordre de 1 à 10 groupements OH/nm² [1, 32], soit une densité largement supérieure à la densité de liaisons. La réaction chimique à l'interface est alors limitée par le nombre de chaînes greffées proches de l'interface au cours du refroidissement et non pas par le nombre de sites réactionnels de la feuille d'aluminium.

3.5.3.2 Cas des liants modèles

Dans le cas des liants modèles, l'adhérence mesurée dépend aussi de la densité de liaisons formées à l'interface (Fig.3.35 (A)). Par contre, certaines densités (cas du liant 4) sont anormalement élevées par rapport aux énergies de pelage mesurées. Dans un premier temps, ces faibles énergies de pelage pourraient être le révélateur de la formation, au cours du procédé, d'une couche de faible cohésion.

En effet, certains auteurs [32-33] ont mis en évidence la relation entre la chute des propriétés adhésives dans des structures multicouches élaborées par pressage à chaud (type sandwiches Al / PP greffés / Al) et la présence de telles couches. Elles sont composées de résidus de catalyse et de chaînes de faibles masses (greffées ou non greffées). Or dans le cas du liant 4, les chaînes greffées sont aussi de faibles masses ($M_n \approx 18000$ g/mol), ce qui peut aboutir à la formation d'une couche de faible cohésion, simplement par diffusion au cours du refroidissement. Néanmoins, ce mécanisme de diffusion est fortement limité (cf. chapitre 4), compte tenu du temps ouvert lors du procédé d'extrusion couchage (< 5 s) contrairement au cas du pressage à chaud ($> 200^\circ\text{C}$, > 5 min).

Ces fortes valeurs sont plutôt imputables à la réaction secondaire évoquée précédemment. En effet, cette réaction est amplifiée par la faible taille des molécules greffées car la gêne stérique est moins importante. Il est donc nécessaire de tenir compte de cet effet si on souhaite comparer les différents liants modèles entre eux. Nous avons donc corrigé les valeurs mesurées en soustrayant l'apport supplémentaire maximal en chaînes greffées au cours de la réaction parasite. Cette valeur maximale est déterminée à partir d'un essai de dissolution réalisé sur un échantillon (al vierge + liant) (voir paragraphe 3.5.2.2). En effectuant cette correction systématiquement pour chaque liant modèle, les points particuliers disparaissent et l'énergie de pelage augmente bien avec le nombre de liaisons créées à l'interface (Fig.3.35 (B)).

Remarque: la densité maximale de liaisons créées au cours des dissolutions est estimée par XPS en appliquant l'expérience B au système « feuille d'aluminium vierge + film polymère (CoP/liant 1 à 7) » (voir paragraphe 3.5.2.2).

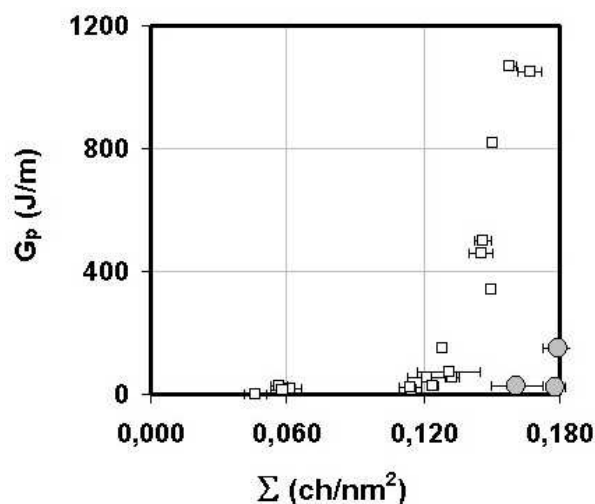


Fig.3.35 (A) Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la densité de liaisons mesurée.

(\square) Cas des liants modèles (1-3, 5-7);

(\bullet) Cas du liant 4

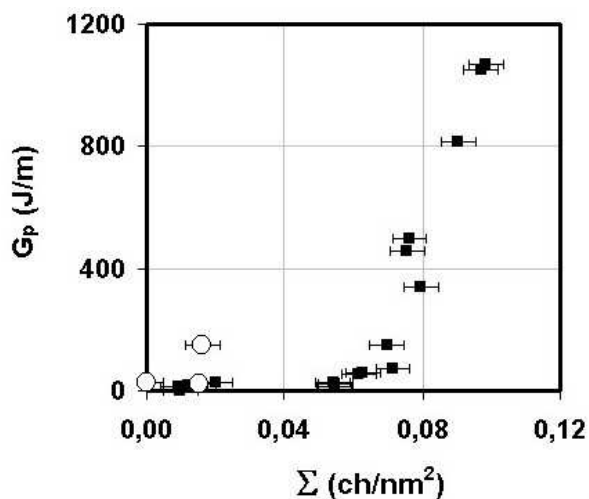


Fig.3.35 (B) Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la densité de liaisons corrigée.

(\blacksquare) Cas des liants modèles (1-3, 5-7);

(\circ) Cas du liant 4

3.6 Conclusion

Ce chapitre a révélé l'impact de la formation de liaisons chimiques sur l'adhésion des structures multicouches PP / liant / aluminium. Ces liaisons fortes (complexe de charge) se sont formées au cours de la réaction chimique entre les chaînes greffées AM (anhydride maléique) et les oxydes hydratés d'aluminium. Cette réaction, qui a lieu à l'interface liant/aluminium au moment de l'étape de couchage, est thermo-activée. Cette dernière remarque est capitale pour comprendre l'impact du procédé sur l'adhésion dans la mesure où la thermique du procédé va jouer un rôle prépondérant sur les cinétiques de réaction. Pour mieux comprendre l'impact des paramètres d'extrusion, un protocole expérimental a été mis en place puis validé pour estimer le nombre de liaisons formées à l'interface. Cette méthode consiste à mesurer par XPS l'épaisseur de la couche carbonée encore présente sur la surface d'aluminium après avoir dissous le film polymère.

Cependant, ce protocole amène à surestimer la densité « réelle » de liaisons car une réaction secondaire a lieu au cours de la dissolution du film polymère (ajout de chaînes greffées). Cette réaction dépend fortement du nombre et de l'accessibilité (gêne stérique) des sites potentiels de réaction. Le nombre de chaînes déjà greffées avant dissolution et la masse molaire des chaînes (taille et mobilité) ont donc une influence sur la cinétique de cette réaction secondaire. Néanmoins, malgré l'incertitude liée au protocole de dissolution, les écarts entre les mesures, qui sont reproductibles, sont suffisamment importants pour affirmer que la formation des liaisons à l'interface a un impact direct sur l'adhésion. Ainsi, les énergies de pelage sont élevées si le nombre de liaisons formées à l'interface est suffisant. Ces observations sont valables pour l'ensemble des liants utilisés (liant PP_g, ou liants modèles 1 à 7).

Toutefois, en observant plus attentivement la figure 3.34, le lecteur remarquera que, dans certains cas particuliers, l'énergie de pelage varie du simple au double pour la même densité de liaisons apparente. Cette différence est imputable à l'énergie dissipée au cours du test de pelage, qui est liée à la microstructure des films polymères et donc aux propriétés mécaniques (voir chapitre 4). La mesure des densités de liaisons nous permet de mieux comprendre l'impact direct du procédé sur la réaction chimique mais aussi de mettre en avant l'importance des processus dissipatifs lors des tests de pelage (voir chapitre 4).

Références bibliographiques

- [1] J.C. Bolger. **Acid Base Interactions between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds**, Adhesion Aspects of Polymeric Coatings, KL Mittal, Plenum Press, New York, p. 3, 1983
- [2] J.H. De Boer, J.M.H. Fortuin, B.C. Lippens: **Study of the Nature of Surfaces with Polar Molecules II. The Adsorption of Water on Aluminas**, Journal of Catalysis, 2, p.1, 1963
- [3] A. Darque-Ceretti, E. Felder: **Adhésion et Adhérence**, Collection Sciences et Techniques de l'Ingénieur, Ed. CNRS, 2003
- [4] A. Stralin, T. Hjertberg: **Adhesion between LDPE and Hydrated Aluminium in Extrusion-coated Laminates**, Journal of Adhesion Science Technology, 7(11), p.1211, 1993
- [5] T. Hjertberg, J.E. Lakso: **Functional Group Efficiency in Adhesion between Polyethylene and Aluminium**, Journal of Applied Polymer Science, 37(5), p.1287, 1989
- [6] L. Ulren, T. Hjertberg, H. Ishida: **Ft-IR Study on Interfacial Interactions in Ethylene Copolymers /Aluminium Laminates in Relation to Adhesion Properties**, Journal of Adhesion, 31(2/4), p. 117, 1990
- [7] Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma: **The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride**, Journal of Applied Polymer Science, 13(8), p. 1625, 1969
- [8] P. Comien: **Mécanisme d'Adhésion de Polyoléfines Greffées**, Thèse de Doctorat, Chimie-Physique, Université de Haute Alsace, 1987
- [9] C.H. Rochester, S.A. Topham : **Infrared Studies of the Adsorption of Probe Molecules onto Surface of Goethite**, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 1, p. 872, 1979
- [10] S. Bistac, M.F. Vallat, J. Schultz: **Investigation of Chemical Interactions at the Steel/Polymer Interface by FT-IR Diffuse Reflectance Spectroscopy**, Applied Spectroscopy, 51(12), p. 1823, 1997
- [11] S. Thery, D. Jacquet, M. Mantel: **Chemical Interactions at the Stainless Steel/Polymer Interface by IR Spectroscopy. I. Interaction Mechanisms between Succinic Anhydride and 304 Stainless Steel**, Journal of Adhesion, 56(1-4), p. 1, 1996
- [12] B. Schneider, O.-D Hennemann, W. Possart. **The Adhesion of Maleic Anhydride on Native Aluminum Oxide: an Approach by Infrared Spectroscopy and Quantum Mechanical Modeling**, Journal of Adhesion, 78(9), 2002, p. 779
- [13] J. van den Brand: **On the Adhesion between Aluminium and Polymers**, Thesis, Delft University of Technology, 2004
- [14] S. Crisp, H.J. Posser, A.D. Wilson: **An Infra-Red Spectroscopic Study of Cement Formation between Metal Oxides and Aqueous Solutions of Polyacrylic Acid**, Journal of Materials Science, 11(1), p. 36, 1976
- [15] H. Hu, J. Saniger, J. Garcia-Alejandre et al.: **Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of the Reaction between PolyAcrylic Acid and Metal Oxides**, Materials Letter, 12, p. 281, 1991

- [16] F.J. Boerio, J.P. Boerio, R.C. Bozian: **Infrared Spectroscopy of Thin Organic Films on Metal Surfaces**, Applied Surface Science, 3(1), p. 42, 1988
- [17] D.L. Allara, R.G. Nuzzo: **Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface**, Langmuir, 1, p. 52, 1985
- [18] M.A. Romero, B. Chabert, A. Domard: **IR Spectroscopy Approach for the Study of Interactions Between an Oxidized Aluminum Surface and a Poly(Propylene-g-Acrylic Acid) Film** : Journal of Applied Polymer Science, 47(3), p. 543, 1993
- [19] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz: **Quantitative IRRAS Analysis of Acid-Base Interfacial Interactions in Various Polymer/Metal Model Systems: Relevance to Adhesion**, EUR ADH 94 Adhesion, Société Française du Vide, p. 85, 1994,
- [20] J. Pascal: **Adhesive Properties of Ethylene-Acrylic Ester-Maleic Anhydride Terpolymers in Extrusion Coating Lamination**, Tappi Conference, Roma, Session 9, 2003
- [21] A.N. Gent, G.R. Hamed: **Peel Mechanics for an Elastic-Plastic Adherend**, Journal of Applied Polymer Science, 21, p.2817, 1977
- [22] A. Guieu: **Assemblages Multicouches de Polymères Semi-Cristallins : Adhésion et Vieillissement**, Thèse de Doctorat, Sciences et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, 2002
- [23] E. McCafferty, J.P. Wightman: **Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method**, Surface and Interface Analysis, 26, p.549, 1998
- [24] S. Evans: **Correction for the Effects of Adventitious Carbon Overlayers in Quantitative XPS Analysis**, Surface and Interface Analysis, 25, p.549, 1997
- [25] F. Kalb: **Adhésion, Microstructure et Microdéformations à l'Interface de Polymères Semi-cristallins**, Thèse de Doctorat, Sciences Physiques, Université Paris VI, 1998
- [26] C. Laurens: **Etude Expérimentale de l'Adhésion aux Interfaces PP/PA6 : Rôle de la Cristallinité Interfaciale et de la Microstructure**, Thèse de Doctorat, Sciences Physiques, Université Paris VI, 2002
- [27] A. Nylund, I. Olefjord: **Surface Analysis of Oxidized Aluminium. 1. Hydratation of Al_2O_3 and Decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in a Vacuum as Studied by ESCA**, Surface and Interface Analysis, 21, p.283, 1994
- [28] G.D. Davis: **Surface Treatments of Aluminium and Titanium: from Basic Research to Production Failure Analysis**, Surface and Interface Analysis, 17, p.439, 1991
- [29] C.L. Olsson-Jacques, A.R. Wilson, A.N. Rider, D.R. Arnott: **Effect of Contaminant on the Durability of Epoxy Adhesive Bonds with Alclad 2024 Aluminium Alloy Adherends**, Surface and Interface Analysis, 24, p.569, 1996
- [30] J. van den Brand, S. van Gils, P.C.J. Beentjes, H. Terryn, J.H.W. de Wit: **Ageing of Aluminium Oxide Surfaces and their Subsequent Reactivity towards Bonding with Organic Functional Groups**, Applied Surface Science, 235, p.465, 2004
- [31] N.T. Do, M. Baerns: **Effect of Support Material on the Adsorption Structures of Furan and Maleic Anhydride on the Surface of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ Catalysts**: Applied Catalysis., 45, p. 9, 1988

- [32] P. Pusset: **Etude des Mécanismes d'Adhésion aux Interfaces Polypropylène Greffé/Aluminium**, Thèse de Doctorat, Chimie-Physique, Université de Haute Alsace, 1994
- [33] P. Deprez: **Etude de Polypropylène Greffé en Relation avec l'Adhésion sur l'Aluminium-Analyse de la Zone interfaciale**, Thèse de Doctorat, Matériaux Macromoléculaires et Composites, Université « Claude Bernard » Lyon 1, 1993

Chapitre 4

Apport de la modélisation à la
compréhension des mécanismes
d'adhésion dans les structures
multicouches polymère/aluminium

Chapitre 4

Apport de la modélisation à la compréhension des mécanismes d'adhésion dans les structures multicouches polymère/aluminium

Dans ce chapitre, nous étudions uniquement le comportement du liant commercial PP_g, les liants modèles étant traités dans le chapitre 5.

Au fil des paragraphes, nous présenterons l'intérêt d'une approche thermomécanique pour comprendre les mécanismes d'adhésion dans les structures multicouches réalisées par extrusion couchage. Le premier objectif est de mettre en évidence l'impact de l'histoire thermique sur les différents paramètres qui peuvent renforcer l'adhésion, tels que l'ancrage mécanique, la création de liaisons à l'interface ou les propriétés mécaniques des films polymère.

Après avoir décrit la méthode pour déterminer les paramètres d'entrée du modèle (loi de cristallisation, conditions aux limites), nous présentons l'impact du parcours thermique sur la microstructure des films (paragraphe 2). Puis, nous mettons en évidence l'impact du procédé sur les phénomènes renforçant l'adhérence tels que le mouillage du film polymère (ancrage mécanique), la création des liaisons à l'interface (densité de liaisons Σ) et les propriétés mécaniques. En conclusion, nous démontrons le caractère prédictif du modèle et son utilité pour choisir les conditions de procédé optimales ou pour optimiser de nouvelles lignes d'extrusion couchage.

Plan du chapitre

4.1 Modélisation du procédé d'extrusion couchage.....	146
4.1.1 Choix des paramètres du modèle	146
4.1.1.1 Mesures des températures le long de la ligne d'extrusion	146
4.1.1.2 Conditions limites aux interfaces	147
4.1.1.3 Prise en compte du passé thermomécanique	150
4.1.2 Confrontation avec les expériences et conclusions	152
4.2 Effet de l'histoire thermique sur la microstructure des systèmes multicouches	153
4.2.1 Notion de parcours thermique.....	153
4.2.2 Corrélation entre l'histoire thermique et les observations microscopiques.....	154
4.2.2.1 Cristallisation à températures élevées	155
4.2.2.2 Effet d'une trempe.....	158
4.2.3 Conclusion.....	160
4.3 Impact du refroidissement sur l'adhérence.....	160
4.3.1 Impact sur les mesures de force de pelage	160
4.3.2 Effet de l'ancrage mécanique.....	162
4.3.2.1 Microtopographie et rugosité de surface sans contact	164
4.3.2.2 Observations de l'interface par AFM.....	165
4.3.2.3 Conclusion	166
4.3.3 Corrélation entre l'histoire thermique et la densité de liaisons formées à l'interface	166
4.3.3.1 Impact de la thermique du procédé sur la formation des liaisons	166
4.3.3.2 Phénomènes de relaxation des chaînes près de l'interface	167
4.3.3.3 Conclusion	171
4.3.4 Effet de la microstructure sur les forces de pelage.....	171
4.3.4.1 Propriétés mécaniques des films polymères	171
4.3.4.2 Conséquences sur les mesures d'adhérence.....	173
4.4 Conclusion : vers une optimisation du procédé.....	176
Références bibliographiques	179

4.1 Modélisation du procédé d'extrusion couchage

Les paragraphes suivants sont une prolongation du chapitre 1. Nous y détaillons la méthode pour fixer les conditions aux limites pour chaque étape du procédé et le choix d'une loi de cristallisation adaptée au problème posé.

4.1.1 Choix des paramètres du modèle

4.1.1.1 Mesures des températures le long de la ligne d'extrusion

Expérimentalement, il est difficile de réaliser une cartographie du champ de température au sein du film et de suivre la cristallisation. Les seules données mesurables sont les températures surfaciques de la structure multicouches. Afin de comparer les simulations et les expériences d'extrusion couchage, des températures sont mesurées le long de ligne d'extrusion, avec un thermocouple de contact (Fig.4.1):

- T_{NR} , T_{CR1} , T_{CR2} et T_{CR3} sont les températures de surface du galet presseur (nip roll) et des rouleaux de refroidissement (chill roll),
- T_{01} , T_{02} , T_1 à T_6 sont les températures surfaciques de la structure multicouches (du côté de l'aluminium ou du polypropylène selon les cas).

Toutes les mesures, effectuées en régime établi (températures stabilisées), sont récapitulées dans l'Annexe 1.

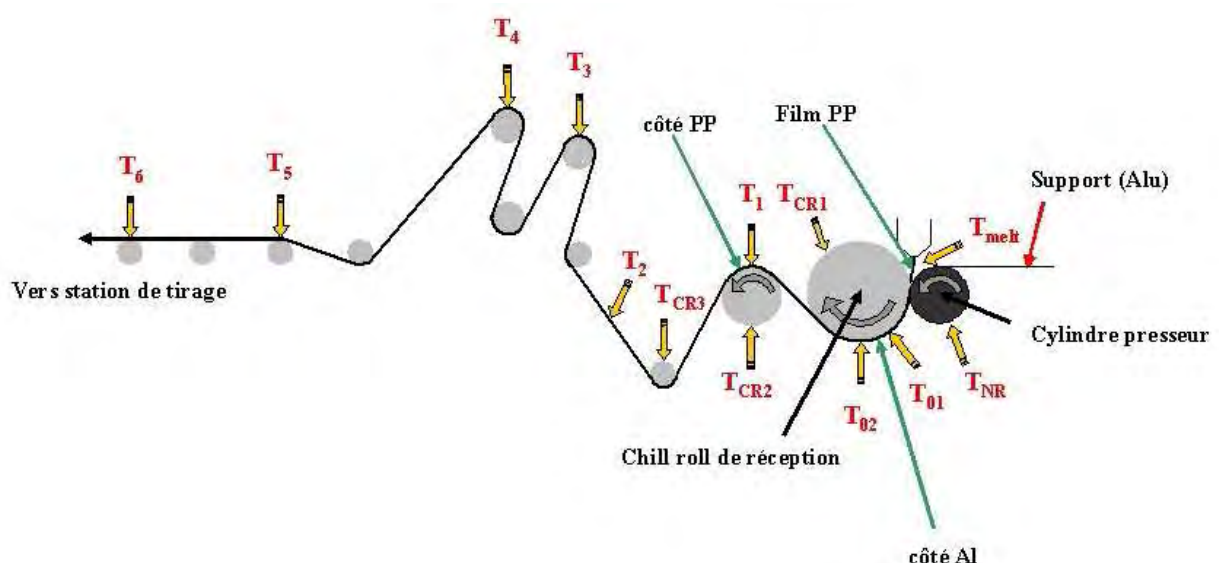


Fig. 4.1 Relevés de températures le long de la ligne d'extrusion couchage

4.1.1.2 Conditions limites aux interfaces

Dans le chapitre 1, nous avons présenté la complexité du parcours thermique et détaillé les nombreuses conditions aux limites à définir. En particulier, les coefficients de transfert thermique doivent être déterminés avec précision lorsque la structure est en contact avec un rouleau de refroidissement. En effet, une lame d'air peut être entraînée entre la structure multicouches et un rouleau de refroidissement. Cette couche « isolante » apparaît notamment lors du contact entre deux surfaces rugueuses (ex : contact aluminium/chill roll) ou lorsque le film polymère se solidifie (PS ou PP). Malheureusement, les valeurs de ces coefficients sont inconnues, en raison du manque d'informations sur les rouleaux de refroidissement et la présence d'une lame d'air.

	Type de conditions aux limites	
	résistance de contact	
environnement	non	oui
air	h_{air}	
chill roll CR1	T_s	
chill roll CR2		h_t
chill roll CR3		h_t

Tableau. 4.1 Types de conditions aux limites utilisés lorsque la structure multicouches est en contact avec l'air ou un rouleau de refroidissement

Pour rappel, nous avons fixé, pour chaque étape du procédé (contact avec un chill-roll), les conditions aux limites suivantes (Tableau 4.1):

- Rouleau CR1 : après avoir été en contact avec le galet presseur (étape de couchage < 1 cm), la surface d'aluminium est refroidie dans l'air (convection et rayonnement) alors que la surface polymère est en contact avec le rouleau CR1. En première approximation, le contact est supposé parfait (film polymère fondu), ce qui permet de calculer la température d'interface (T_s) à partir de l'expression Eq.4.1:

$$T_s = \frac{b_1 T_1 + b_2 T_2}{b_1 + b_2} \quad \text{avec} \quad b = \sqrt{\rho k C_p} \quad (\text{Eq.4.1})$$

où b_1 et b_2 sont les effusivités thermiques des deux matériaux (par exemple celles du polymère et de la surface métallique du chill-roll).

- Rouleau CR2 : la surface d'aluminium est maintenant en contact avec le rouleau CR2. Compte tenu du mauvais contact entre les deux surfaces, un coefficient h_t a été ajusté, par analyse inverse, en comparant les résultats des simulations et les mesures de températures effectuées le long de la ligne d'extrusion. Il correspond au coefficient de transfert thermique équivalent au système « chill-roll + lame d'air ». La température d'interface est alors calculée à partir de l'équation suivante (condition de type Neumann) :

$$-k \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} \Big|_{z=\text{interface}} = h_t (T_s - T_\infty) \quad (\text{Eq.4.2})$$

- Rouleau CR3 : la température d'interface est calculée, en adoptant la même démarche que pour CR2. En effet, la qualité du contact avec le rouleau CR3 est altérée car la surface du film polymère est maintenant cristallisée. Pour simplifier les calculs, le même coefficient h_t est utilisé pour les deux rouleaux. Nous avons remarqué que la présence des autres rouleaux ne changeait pas la température de la structure. En première approximation, nous considérerons que le refroidissement n'est effectif que sur les trois premiers chill-rolls.

Pour déterminer la valeur du coefficient h_t et définir les conditions aux limites pour CR2 et CR3, nous avons mesuré, en surface, les températures des rouleaux ainsi que la température de la structure multicouches. Si les valeurs de h_t sont parfaitement ajustées, la température de surface calculée doit être proche de la température mesurée (Fig.4.2). Par exemple, dans le cas de la simulation de l'essai 244, le coefficient h_t est compris entre 800 et 1500 W/m²K.

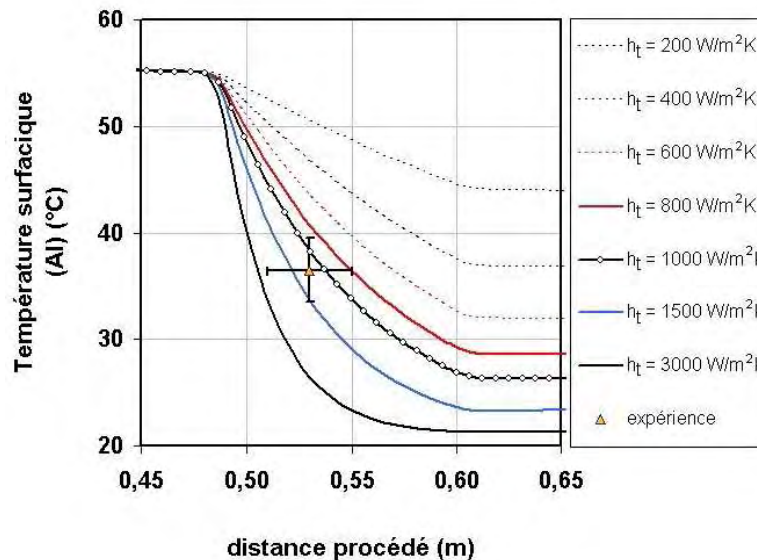


Fig.4.2 Comparaison entre la température surfacique (côté PP) calculée et mesurée expérimentalement.

Refroidissement sur le rouleau CR2- Cas de l'essai 244 ($U_f = 25 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 50^\circ\text{C}$).

Influence du choix du coefficient de transfert thermique h_t (CR2)

Cette première condition sur CR2 doit être remplie, mais elle n'est pas suffisante. En effet, la température du rouleau CR3 (T_{CR3}) est liée à la température de la structure multicouches car le rouleau CR3 n'est pas thermorégulé contrairement aux rouleaux CR1 et CR2. Ainsi, le rouleau se réchauffe au contact de la structure, si la température de celle-ci est plus élevée. Par exemple, dans le cas de l'essai 251 ($U_f = 25 \text{ m/min}$, couche de PS), la température T_{CR3} est égale à 68°C , soit une variation de près de 40°C après le régime établi par rapport à la température ambiante.

Par conséquent, le calcul est exact si la température de la structure multicouches, avant d'arriver sur CR3, est supérieure à la température surfacique du rouleau CR3 (T_{CR3}) (Fig.4.3). Si on fixe $h_t = 3000$

W/m^2K , la température du film est inférieure à T_{CR3} , ce qui est physiquement aberrant (Fig.4.3). Au contraire pour un coefficient de $600 W/m^2K$, le film se refroidit bien au contact du rouleau CR3.

En appliquant systématiquement cette démarche, nous avons déterminé les valeurs de h_t pour chaque condition d'extrusion. Ces valeurs semblent reproductibles et varient très peu selon les vitesses d'étrirage. Seul l'ajout d'une couche isolante (polystyrène) abaisse la valeur du coefficient de transfert h_t de près de 40%. Les conditions aux limites choisies sont résumées dans le tableau 4.2.

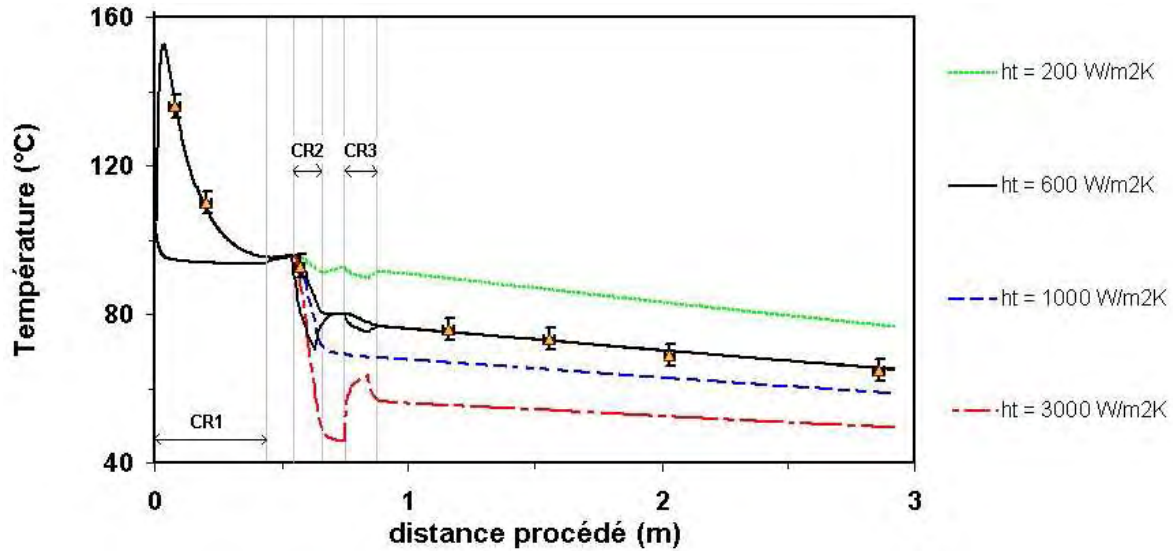


Fig.4.3 Comparaison entre la température superficielle calculée et mesurée expérimentalement le long de la ligne d'extrusion - Cas de l'essai 251 ($U_f = 25 m/min$, $T_{CR1} = 94^\circ C$, couche PS)

Etapes du procédé (2,92 m)								
		couchage	CR1	air	CR2	air	CR3	air
		distance (m)	0,01	0,34	0,13	0,12	0,12	2,08
		face supérieure	aluminium					
		face inférieure	polypropylène					
Conditions aux limites (face supérieure)	type	contact	Condition de type Neumann (flux de chaleur)					
	environnement	bande elastomère (nip roll)	air	air	surface acier	air	air	air
	coefficient de transfert thermique ($W/m^2.K$)	/	10	8	1000 ou 200-600 (PS)	8	8	8
	effusivité ($J^\circ C^{-1} m^{-2} s^{-1/2}$)	500	/	/	/	/	/	/
Conditions aux limites (face inférieure)	type	contact	contact	Condition de type Neumann (flux de chaleur)				
	environnement	surface acier	surface acier	air	air	air	surface acier	air
	coefficient de transfert thermique ($W/m^2.K$)	/	/	8	8	8	1000 ou 200-600 (PS)	8
	effusivité ($J^\circ C^{-1} m^{-2} s^{-1/2}$)	5000	5000	/	/	/	/	/

Tableau 4.2 Conditions aux limites fixées pour les faces supérieures et inférieures le long de la ligne d'extrusion pour les différentes étapes de refroidissement. Les effusivités indiquées dans le tableau correspondent à l'effusivité de la surface en contact avec la structure multicouche.

Remarque :

Le coefficient de transfert thermique h_t est calculé à partir de l'équation 4.3, en introduisant la notion de résistance de contact afin de tenir compte de la présence d'une lame d'air:

$$\frac{1}{h_t} = \frac{1}{h_{eq}} + \frac{1}{h_{air}} \text{ avec } h_{air} = \frac{k_{air}}{e_{air}} \quad (\text{Eq.4.3})$$

h_{eq} correspond au coefficient de transfert thermique du rouleau et, e_{air} et k_{air} sont respectivement l'épaisseur et la conductivité thermique de la couche d'air (Fig.4.4).

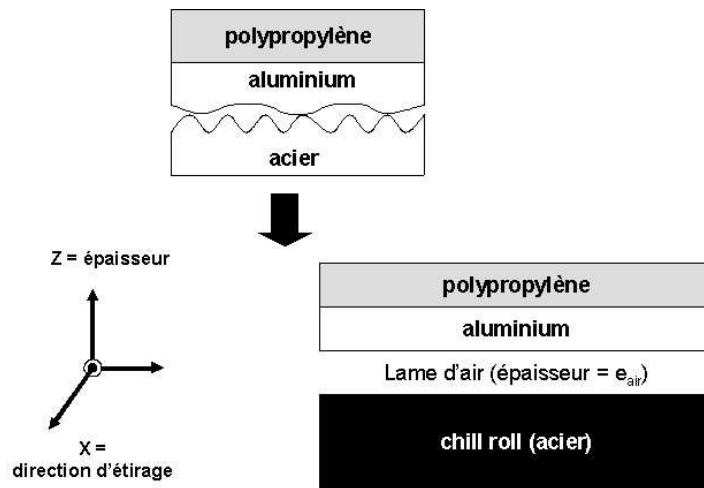


Fig.4.4 Modélisation du contact entre deux surfaces rugueuses: introduction d'une lame d'air

A partir de cette équation, nous pouvons estimer l'épaisseur de la lame d'air en fixant une valeur h_{eq} réaliste ($h_{eq} = 1000-3000 \text{ W/m}^2\text{K}$ [1-2]). L'épaisseur est alors comprise entre 6 et 25 μm (tableau 4.3), ce qui paraît réaliste compte tenu de la rugosité moyenne de l'aluminium et de l'acier. Les valeurs élevées correspondent à l'élaboration, plus difficile, des structures multicouches avec une couche supplémentaire (PS).

$h_{eq} (\text{W/m}^2\text{K})$	1000	1000	1500	1500
$h_t (\text{W/m}^2\text{K})$	600	800	600	1000
$e_{air} (\mu\text{m})$	17	6,5	26	9

Tableau 4.3 Estimation de l'épaisseur de la lame d'air

4.1.1.3 Prise en compte du passé thermomécanique

Dans les chapitres 1 et 2, nous avons détaillé les différentes lois permettant de modéliser la cristallisation dans le procédé d'extrusion couchage. Nous avons aussi montré les effets de l'étirage

sur la cristallisation et la nécessité d'en tenir compte pour simuler le refroidissement des structures multicouches (Fig.4.5 (A)). Compte tenu de la complexité des expériences pour déterminer les lois de cristallisation induite par un écoulement, nous avons repris des lois existantes (cf. chapitre 2 et Annexe 3) [3-4]. Ces lois ont été testées et il s'avère que les simulations sont proches des résultats expérimentaux si nous implémentons les lois suivantes :

- Loi CoP pour la couche de structure CoP [4]:

$$\ln(\chi(T, \dot{\gamma})) = \ln(\chi(T))_{\text{exp}} + 3\ln(1 + q\dot{\gamma} + r\dot{\gamma}^2) \text{ et } \dot{\gamma} \equiv \dot{\alpha} \quad (\text{Eq.4.4})$$

avec $\ln(\chi(T))_{\text{exp}}$ obtenue après le dépouillement des mesures DSC.

- Loi HP pour les liants modèles (Liant 1-7) ou le liant commercial PPg (base homopolymère):

$$\ln[\chi(\dot{\gamma})] = \ln[\chi_0] + A[1 - \exp(-\tau_1\dot{\gamma})] + \tau_2\dot{\gamma} \quad \text{et } \dot{\gamma} \equiv \dot{\alpha} \quad (\text{Eq.4.5})$$

avec A, τ_1 et τ_2 des paramètres choisis en fonction de la masse molaire moyenne du mélange [3].

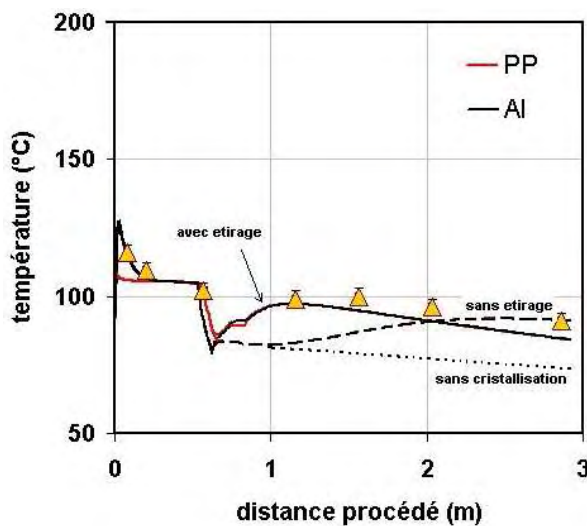


Fig.4.5 (A) Evolution des températures surfaciques :

Simulations (PP (—), Al (—)) ; expériences (Δ)

Modèle sans loi de cristallisation (...)

Modélisation avec étirage (—) ; sans étirage (- -)

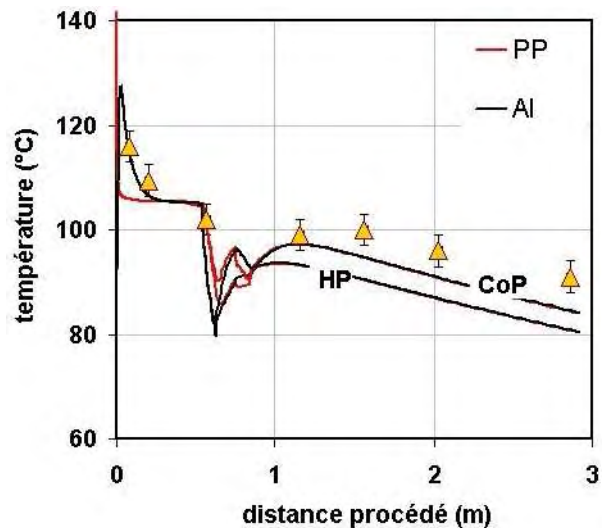


Fig.4.5 (B) Evolution des températures surfaciques :

Simulations (PP (—), Al (—)) ; expériences (Δ)

HP (loi HP (Eq.4.5)) ; CoP (loi CoP (Eq.4.4))

Il est légitime de se demander pourquoi ces lois empiriques fonctionnent alors qu'elles sont directement issues de la littérature. Nous avons choisi les lois de cristallisation induite les plus adaptées à nos polymères car elles dépendent fortement de la nature et de la masse molaire (M_w) du polypropylène (homopolymère ou copolymère) (cf. chapitre 2). Par exemple, si nous utilisons pour la couche de structure (CoP, copolymère) une loi déterminée pour un homopolymère (HP, Eq.4.5), le champ de température prédit par le modèle ne correspond pas aux expériences (Fig.4.5 (B)). La température finale, prédite par le modèle, est plus basse que la température mesurée en fin de ligne,

car le modèle prévoit une cristallisation trop rapide du polymère. Cet exemple montre l'importance de choisir les lois les plus adaptées.

4.1.2 Confrontation avec les expériences et conclusions

A partir du modèle de refroidissement, chaque essai d'extrusion couchage a été simulé. La concordance entre les mesures expérimentales et les calculs est excellente (Fig.4.6 (A), (B) et (C)), quelles que soient les conditions opératoires (vitesse d'étirage U_f , température des rouleaux de refroidissement, ajout d'une couche supplémentaire (PS)).

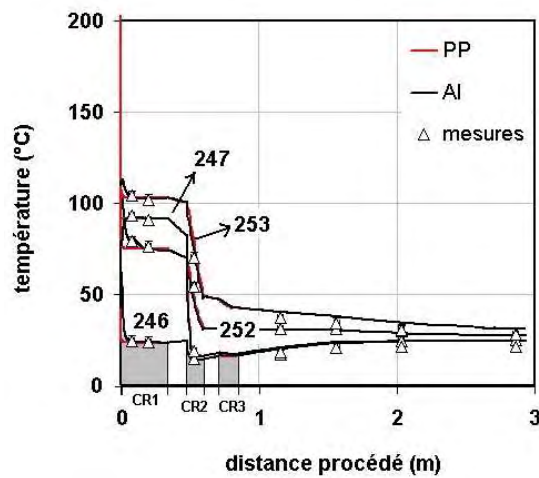


Fig.4.6 (A) Evolution des températures surfaciques.

Simulations (PP (—), Al (—)) ; expériences (Δ).

Essais réalisés à $U_f = 5 \text{ m/min}$ (246, 247, 252 (PS), 253 (PS))

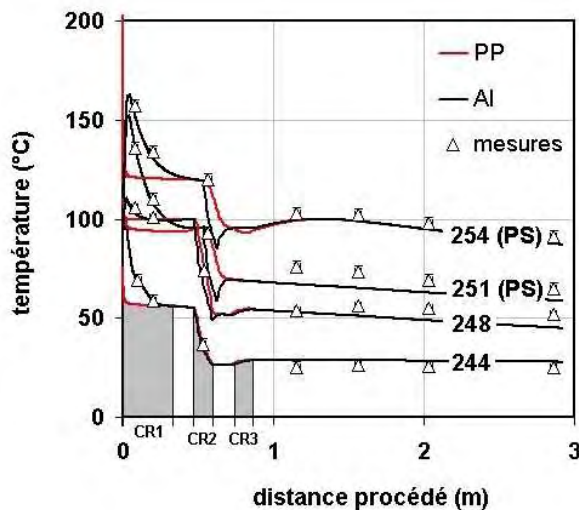


Fig.4.6 (B) Evolution des températures surfaciques.

Simulations (PP (—), Al (—)) ; expériences (Δ).

Essais réalisés à $U_f = 25 \text{ m/min}$

(244, 248, 251 (PS), 254 (PS))

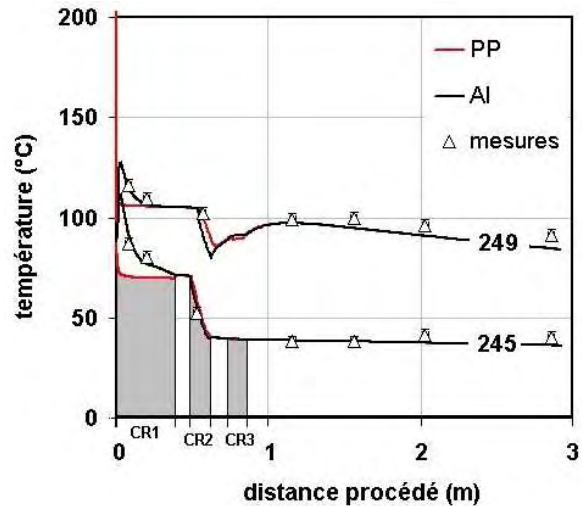


Fig.4.6 (C) Evolution des températures surfaciques.

Simulations (PP (—), Al (—)) ; expériences (Δ).

Essais réalisés à $U_f = 40 \text{ m/min}$ (245, 249)

Le point intéressant est le faible nombre d'hypothèses utilisées pour réaliser les calculs:

1. conditions aux limites: par une méthode itérative, les coefficients de transferts thermiques sont ajustés pour tenir compte des mauvais échanges thermiques lors des contacts entre deux surfaces rugueuses. Seulement trois valeurs ont été nécessaires pour l'ensemble des simulations.
2. lois de cristallisation: ces lois, déterminées à partir de mesures DSC, donnent des résultats très satisfaisants si on introduit les effets de l'écoulement (lois empiriques).

De plus, le modèle permet de calculer précisément l'évolution du taux de transformation volumique du polymère et donc de suivre la cristallisation proche de l'interface. Connaître l'évolution de la température et de la cristallisation à l'interface est important car c'est le lieu de la réaction chimique entre les chaînes greffées anhydride maléique (AM) et les oxydes d'aluminium (voir chapitre 3). A partir de ce modèle, il est possible de quantifier l'impact du parcours thermique et relier cette notion à l'adhésion, à la création de liaisons à l'interface et aux propriétés mécaniques des films (microstructure).

4.2 Effet de l'histoire thermique sur la microstructure des systèmes multicouches

4.2.1 Notion de parcours thermique

La réaction chimique qui a lieu à l'interface liant / aluminium est activée thermiquement (voir chapitre 3). En effet, la température influe sur la cinétique de réaction chimique (énergie de réaction) et sur la mobilité moléculaire, notions fondamentales pour comprendre les processus qui amènent à la création de liaisons à l'interface. Plus la température est élevée, plus la probabilité qu'un greffon AM entre en contact et réagisse avec des oxydes d'aluminium augmente. De même, dès que le polymère cristallise, la mobilité moléculaire chute et la réaction chimique est fortement ralentie voir stoppée. La définition du parcours thermique Ψ est basée sur ces hypothèses ou constats : Ψ correspond à l'intégrale de la température proche de l'interface ($< 1 \mu\text{m}$) en fonction du temps, jusqu'à t_0 , le temps de début de cristallisation (Figs.4.7):

$$\Psi = \int_0^{t_0} T(t)dt \quad (\text{Eq.4.6})$$

avec t_0 le temps de début de cristallisation ($\alpha(t_0) \approx 0,01$)

Le temps t_0 est déterminé en suivant l'évolution du taux de transformation α , proche de l'interface, lors du refroidissement de la structure. Les figures 4.7 (A) et (B) montrent la variation de température et l'évolution de α près de l'interface liant / aluminium lors d'un essai réalisé à 25 m/min ($T_{\text{CR1}} = 56^\circ\text{C}$). Dans ce cas précis, le film polymère, près de l'interface, cristallise totalement sur le premier rouleau CR1 ($T_{\text{CR1}} < 60^\circ\text{C}$). Par contre, si la vitesse d'étirage et/ou la température du premier rouleau est plus

élevée, le film polymère finit de cristalliser dans l'air ou sur les autres rouleaux de refroidissement (Fig.4.7 (C)).

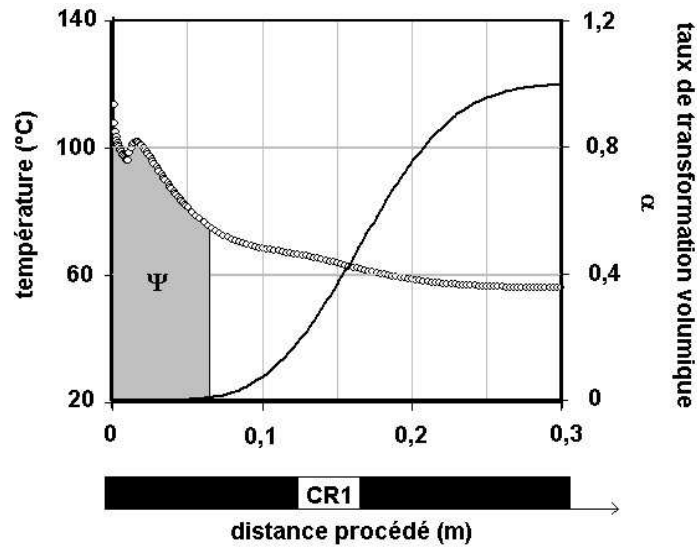
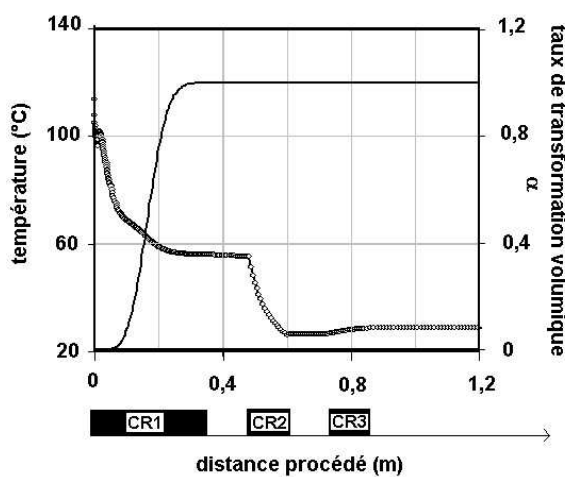
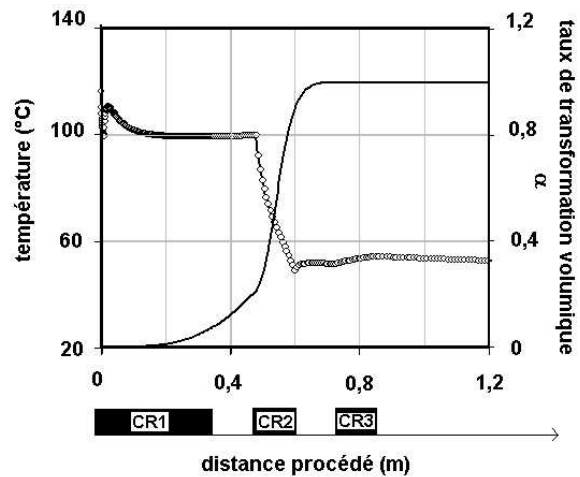


Fig.4.7 (A) Zoom sur les premiers instants de la cristallisation du film polymère près de l'interface ($< 1 \mu\text{m}$)

Essai 244 ($U_f = 25 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 56 \text{ °C}$) ; (O) température (—) α



(B) Essai 244 ($U_f = 25 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 56 \text{ °C}$)



(C) Essai 248 ($U_f = 25 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 100 \text{ °C}$)

Figs.4.7 Evolution de la température et du taux de transformation du polymère près de l'interface liant/aluminium au cours du refroidissement : (O) température ; (—) α

4.2.2 Corrélation entre l'histoire thermique et les observations microscopiques

Un des premiers intérêts du modèle est de décrire parfaitement l'histoire thermique au sein des structures multicouches, le long de la ligne d'extrusion. En examinant attentivement la cristallisation des couches polymères, il est possible de comprendre la diversité des microstructures observées

(chapitre 2.4.2) et l'impact des paramètres du procédé (températures, effet de trempe, vitesses d'étirage) sur la structure cristalline des films polymères.

4.2.2.1 Cristallisation à températures élevées

Lorsque les vitesses de refroidissement sont faibles et les températures élevées ($T_c > 90^\circ\text{C}$), les films polymères cristallisent sous forme α et β [5]. Pour illustrer ce propos, les figures 4.8 à 4.10 présentent la corrélation entre la température au centre du film (environ $30\ \mu\text{m}$ de la surface PP) (Figs.4.8)) et les observations aux RX (Figs.4.9) ou au microscope optique (Figs.4.10) pour deux essais :

- essai 247 (A): $U_f = 5\text{m/min}$, $T_{CR1} = 90^\circ\text{C}$,
- essai 253 (B): $U_f = 5\text{m/min}$, $T_{CR1} = 103^\circ\text{C}$, couche de PS.

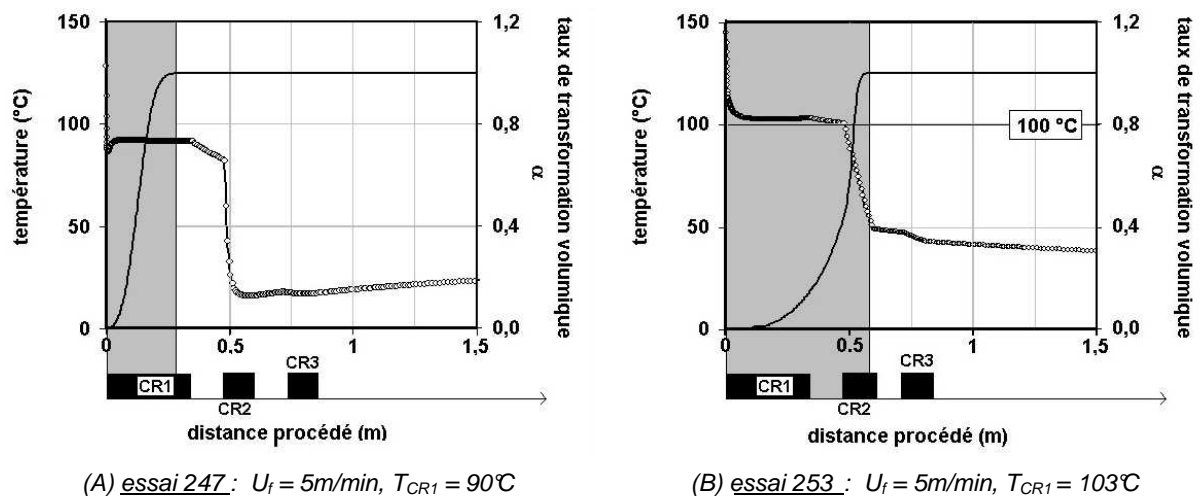


Fig.4.8 Evolution de la température (O) et du taux de transformation α (—) au sein de la couche CoP ($30\ \mu\text{m}$ de la surface) le long de la ligne d'extrusion couchage.

La partie grisée correspond à la zone de cristallisation

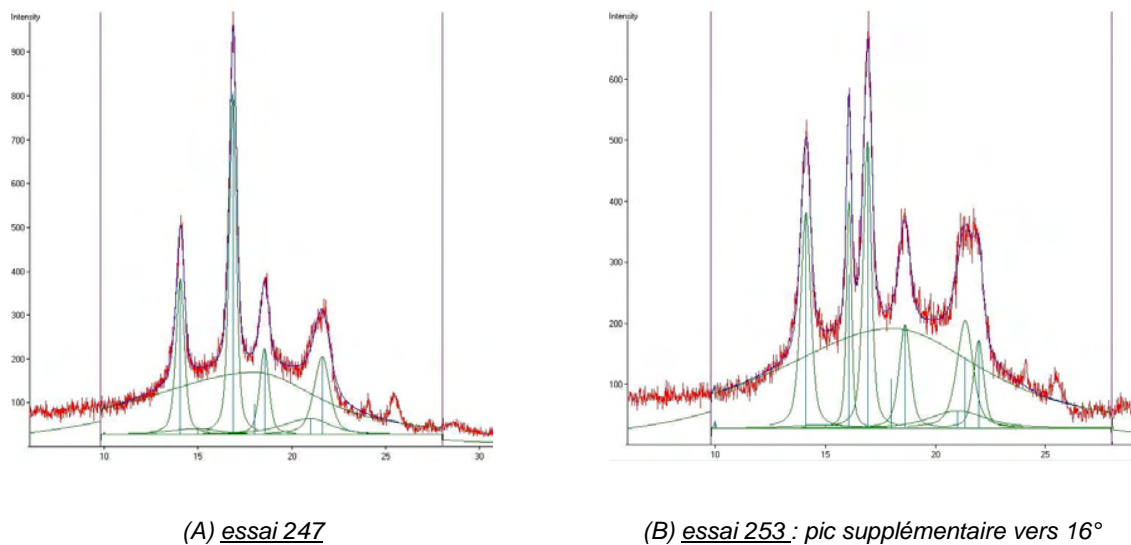


Fig.4.9 Spectres RX et décomposition (phase α , phase β , phase amorphe et phase smectique (voir chapitre 2))

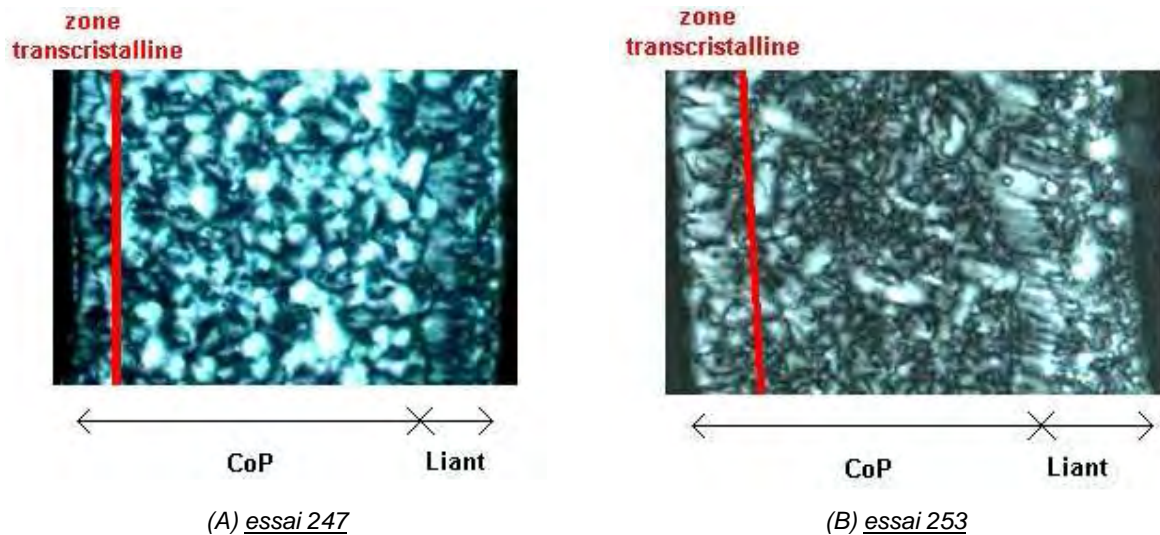


Fig.4.10 Observations par microscopie optique de la morphologie des films dans l'épaisseur

Lorsque le film polymère cristallise totalement au dessus de 90°C mais en dessous de 100°C (cas de l'essai 247), le taux de cristallinité du film polymère est élevé (phase α uniquement) (Fig.4.8 à 4.10 (A)). Par contre, si le film cristallise principalement au dessus de 100°C (cas de l'essai 253), un mélange de phase α et β est observé (Fig.4.8 à 4.10 (B)). Ces observations sont en accord avec la littérature [5], où les auteurs notent l'apparition de la phase β si le polymère cristallise au dessus de 100°C.

Remarque :

1- Le taux de cristallinité est plus élevé (~ 40%) que dans les cas de trempes (essai 246, 248, 251) ou de refroidissement rapide ($T_c < 70^\circ\text{C}$, essai 244 et 245).

Essais	T_{CR1}	T_{CR2}	phases cristallines	$X_c (\%) \pm 3$
244	56	20	α	30
245	70	26	α	30
246	23	14	smectic	5
247	92	16	α	37
248	100	25	smectic + α	23
249	105	21	α	41
251	94	22	smectic + α	21
252	75	15	α	36
253	103	18	$\alpha + \beta$	36
254	120	22	α	40

Tableau 4.3 Taux de cristallinité pour diverses conditions de procédés.
Structure CoP/PP_g/Aluminium

2- Une zone transcristalline s'est formée à l'interface polymère/PS ou polymère/chill roll (Fig.4.10). L'épaisseur de cette couche, due à une germination hétérogène plus importante lors du contact avec une autre surface (chill roll ou feuille PS), augmente avec la température des rouleaux de

refroidissement. Ainsi, la zone est plus importante dans le cas de l'essai 253 ($T_{CR1}(253) = 103^{\circ}\text{C}$) que dans l'essai 247 ($T_{CR1}(247) = 90^{\circ}\text{C}$) (Figs.4.10)).

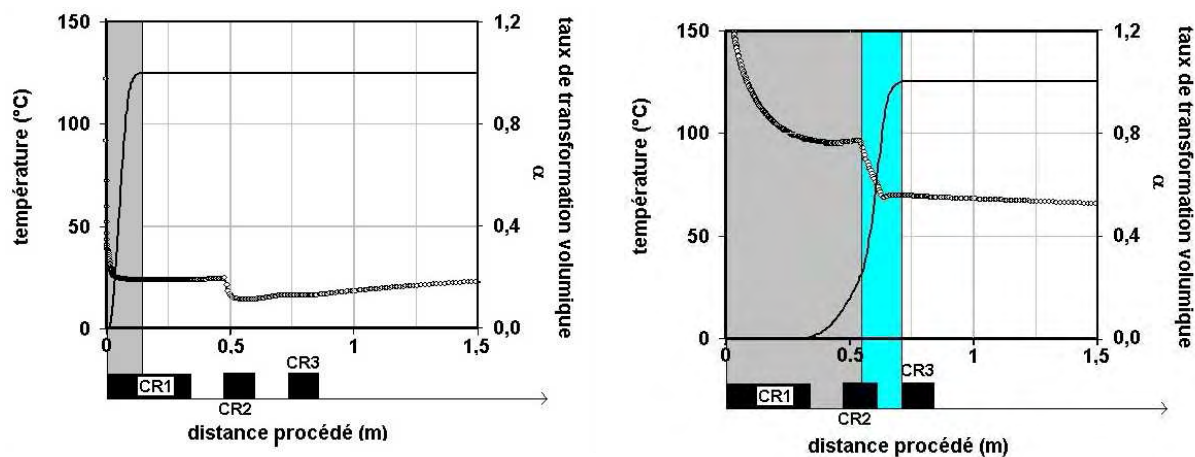


Fig.4.11 Evolution de la température (O) et du taux de transformation α (—) au sein de la couche CoP ($30\text{ }\mu\text{m}$ de la surface) le long de la ligne d'extrusion couchage.

Les parties grisée et bleue (trempe) correspondent à la zone de cristallisation

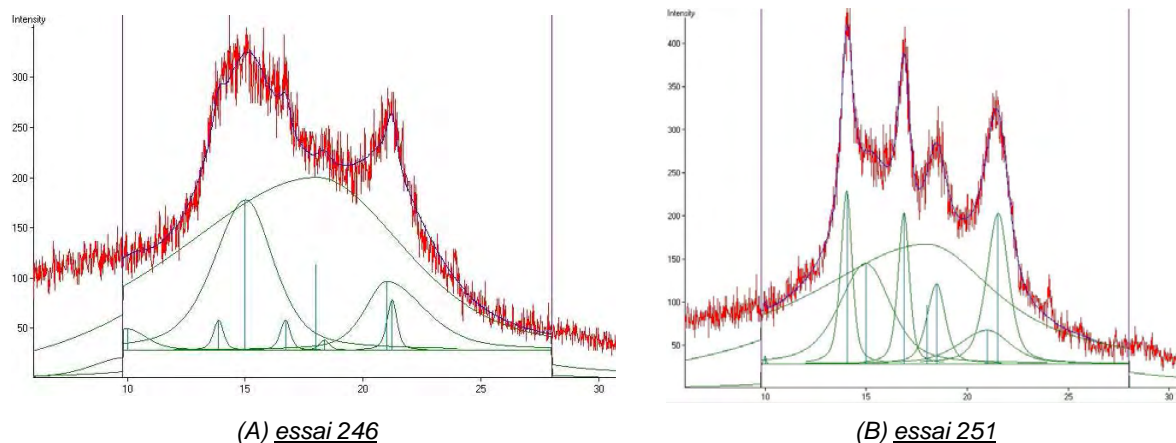


Fig.4.12 Spectres RX et décomposition (phase α , phase β , phase amorphe et phase smectique (voir chapitre 2))

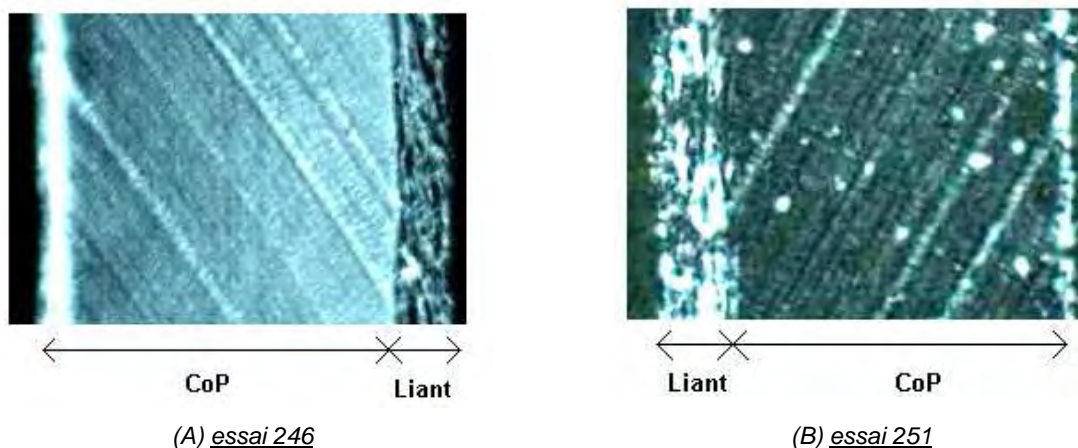


Fig.4.13 Observations par microscopie optique de la morphologie des films dans l'épaisseur

4.2.2.2 Effet d'une trempe

Si le polymère subit une trempe, les entités cristallines qui apparaissent au sein de la matrice polymère n'ont pas le temps de s'organiser (essai 246 (Fig.4.11 à 4.13 (A))) ou de croître (essai 251 (Fig.4.11 à 4.13 (B))). Par exemple, dans l'essai 246, le film polymère est trempé sur un rouleau à 23°C (CR1) et de la phase smectique apparaît. Les vitesses de refroidissement sont supérieures à 5000°C/min et la température de cristallisation est de 25°C.

De plus, une trempe a lieu sur le deuxième rouleau dont la température est fixée à 25°C. Le but est d'abaisser rapidement la température de la structure avant son bobinage. Mais en fonction de la vitesse d'étirage, cette deuxième trempe a des effets inattendus. Par exemple, au cours de l'essai 251, la cristallisation débute au voisinage de 100°C (voir Fig.4.11 (B)) et des sphérolites se développent avant d'être figés, lors de la trempe sur CR2, dans une matrice composée de phases smectique et amorphe (Fig.4.12 (B) et 4.13 (B)).

Pour résumer, l'impact du refroidissement sur le second rouleau dépend:

- de l'état du film polymère : si le film polymère est totalement cristallisé avant d'arriver au contact du 2^{ème} rouleau, l'effet de trempe n'a aucune incidence sur la microstructure (voir essai 247 (Fig.4.14 (A) et Fig.4.15(A)))
- de la vitesse d'étirage: le temps de séjour sur CR2 dépend de la vitesse U_f . A faibles vitesses (5 m/min), le film perd près de 60°C (Fig.4.14 (A)) alors qu'à fortes vitesses (40 m/min), la perte n'est que de 10°C (Fig.4.14 (C)). Cette différence n'est pas sans conséquences sur la microstructure. De 5 à 40 m/min, la structure cristalline change :
 - à 5 m/min: phase α (Fig.4.15 (A),
 - à 25 m/min : phase α + phase smectique (Fig.4.15 (B)),
 - à 40 m/min : phase α (Fig.4.15 (C)).

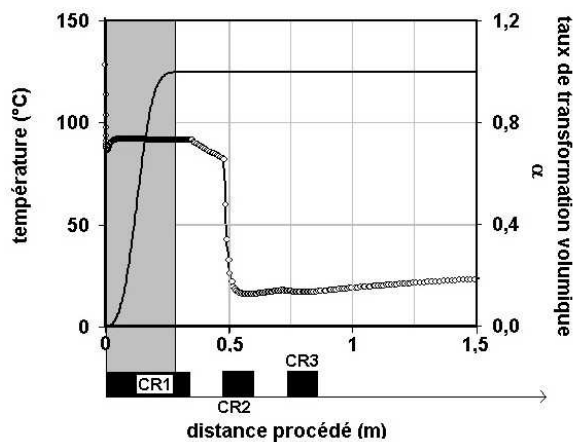


Fig.4.14 (A) essai 247 : $U_f = 5$ m/min, $T_{CR1} = 90^\circ\text{C}$

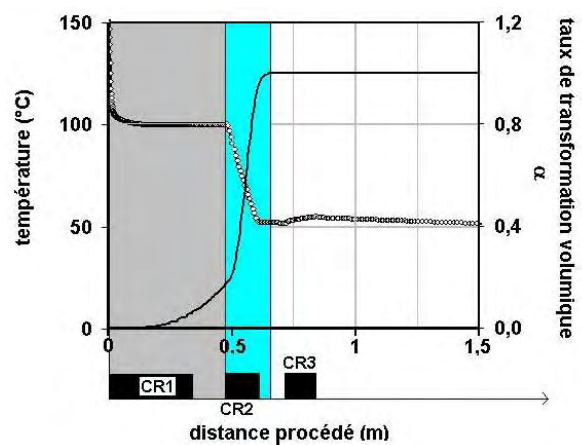
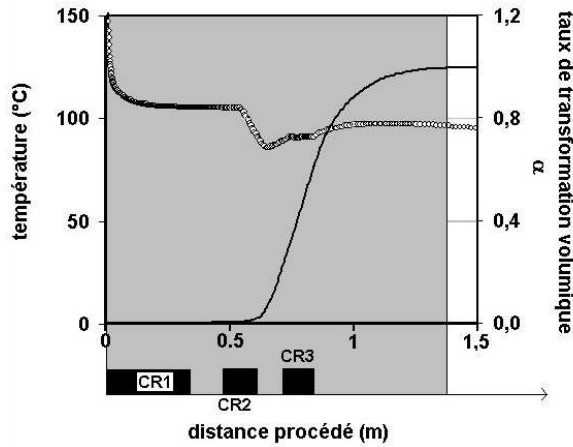


Fig.4.14(B) essai 248 : $U_f = 25$ m/min, $T_{CR1} = 100^\circ\text{C}$



Figs.4.14 Evolution de la température (O) et du taux de transformation α (–) au sein de la couche CoP (30 μm) le long de la ligne d'extrusion couchage. Les parties grisée et bleue (trempe) correspondent à la zone de cristallisation

Fig.4.14(C) essai 249 : $U_f = 40 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 105^\circ\text{C}$

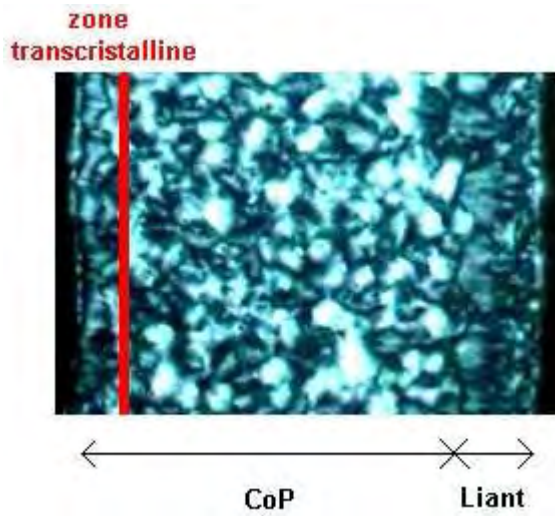


Fig.4.15 (A) essai 247 : $U_f = 5 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 90^\circ\text{C}$

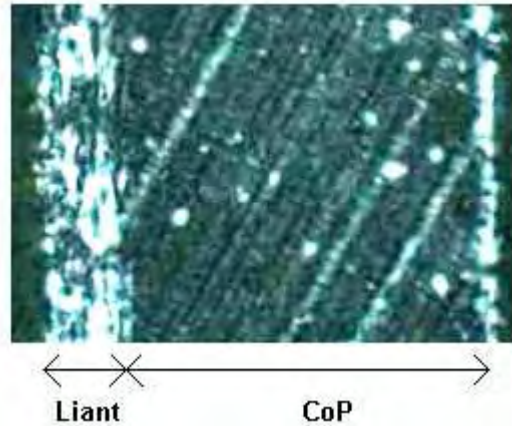


Fig.4.15 (B) essai 248 : $U_f = 25 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 100^\circ\text{C}$

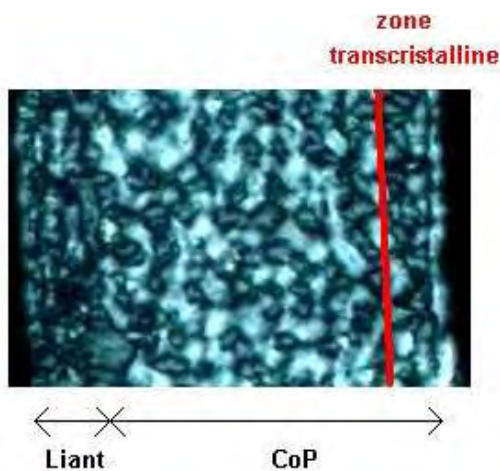


Fig.4.15 (C) essai 249 : $U_f = 40 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 105^\circ\text{C}$

Figs.4.15 Observations par microscopie optique de la morphologie des films dans l'épaisseur

De plus, les simulations apportent un éclairage intéressant sur l'impact du procédé et sur la microstructure des films. Pour des températures élevées et des vitesses d'étirage lentes, le film

polymère a le temps de cristalliser totalement sur le premier rouleau (Fig.4.14 et 4.15 (A)). Pour des vitesses plus élevées, il arrive parfois que la cristallisation du polymère ne soit pas terminée après l'étape de refroidissement « CR1 » (cas des essais 248 et 249). Ainsi, selon la vitesse d'étirage, les conséquences du refroidissement sur CR2 seront différentes :

- à 25 m/min : la trempe fige la microstructure (Fig.4.14 et 4.15 (B)),
- à 40 m/min : la trempe n'a pas de conséquences, et le film polymère continue à cristalliser à hautes températures ($> 90^{\circ}\text{C}$). En effet, la chute de température n'est pas assez importante ($< 10^{\circ}\text{C}$) pour figer la microstructure (Fig.4.14 et Fig.4.15 (C)).

4.2.3 Conclusion

La corrélation entre le parcours thermique des structures multicouches et la microstructure des films polymères a permis :

- de mieux comprendre la formation et la diversité des microstructures observées,
- mais aussi, de valider le modèle numérique.

De plus, le calcul du taux de transformation volumique permet d'obtenir des renseignements précieux sur la cristallisation (température de cristallisation, calcul du temps de début de cristallisation) au sein du film polymère et donc près de l'interface. Ce modèle apporte un nouvel éclairage sur les liens entre le procédé et l'adhésion, et fournit des données pour analyser les conséquences des paramètres du procédé sur la réaction chimique (paragraphe 4.3.3) et les propriétés mécaniques (paragraphe 4.3.4).

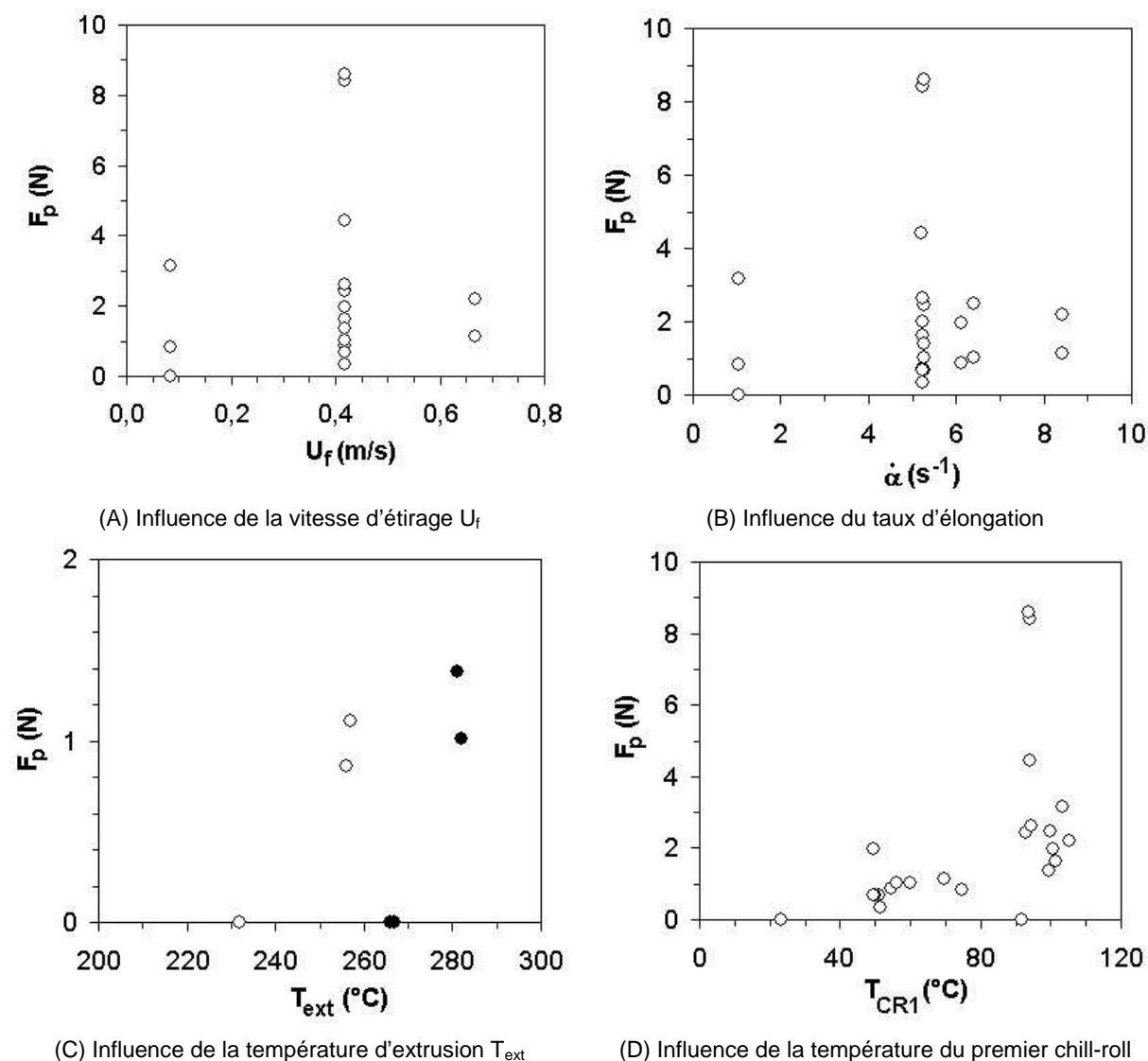
4.3 Impact du refroidissement sur l'adhérence

4.3.1 Impact sur les mesures de force de pelage

La première idée, pour déterminer l'influence des paramètres du procédé, est de reporter la force de pelage en fonction de la vitesse d'étirage U_f (Fig.4.16 (A)), du taux d'élongation ($\dot{\alpha}$) (Fig.4.16 (B)), de la température d'extrusion T_{ext} (Fig.4.16 (C)) ou de la température du premier rouleau de refroidissement T_{CR1} (Fig.4.16 (D)).

En analysant attentivement les figures 4.16, nous nous apercevons que le paramètre le plus influent est la thermique du procédé (Fig.4.16 (D)). Par contre, l'impact des autres facteurs est moins évident car aucune tendance nette ne se dégage. Le temps passé à hautes températures peut favoriser les mouvements moléculaires, qui augmentent la probabilité de réaction entre une chaîne greffée et un oxyde d'aluminium. De plus, les cinétiques de refroidissement, les vitesses d'étirage ainsi que le taux d'élongation conditionnent la cristallisation, qui entrave la réaction chimique. Pour démontrer que le moteur de l'adhésion est la création de liaisons à l'interface, qui dépend des températures de

refroidissement ainsi que de la vitesse de ligne, nous avons tenté de corréler la création de liaison avec l'histoire thermique de la structure par le paramètre Ψ , introduit précédemment.



Figs.4.16 Evolution de la force de pelage en fonction des paramètres du procédé

Ce paramètre rend compte de la température « vue » par l'interface pendant un temps Δt , et donc de l'apport d'énergie au système, favorable à la réaction chimique. En reportant les énergies de pelage mesurées en fonction de ce paramètre, on remarque que l'adhérence est liée à l'histoire thermique (Fig.4.17). Une adhérence élevée correspond toujours à un parcours thermique favorable (Ψ élevé).

Cependant, des résultats contradictoires nuancent ces affirmations. Par exemple, malgré un parcours thermique plus favorable, l'adhérence est deux fois plus faible dans l'essai 253 que dans l'essai 251. L'adhérence est due à plusieurs phénomènes dans ce type de structure : ancrage mécanique (rugosité de l'aluminium), formation de liaisons à l'interface, phénomènes dissipatifs au cours du pelage. Dans les paragraphes suivants, nous aborderons chacun de ces aspects, en essayant d'isoler

leurs effets afin d'expliquer les mécanismes d'adhésion dans les structures multicouches et de comprendre des résultats qui sont, à première vue, contradictoires.

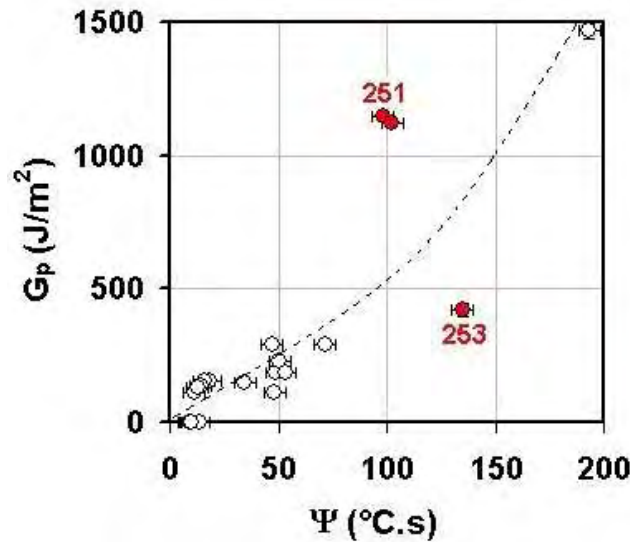


Fig.4.17 Evolution de l'énergie de pelage en fonction de l'histoire thermique (Ψ) calculée pour l'ensemble des essais (1-6, 11, 244-258) ; Structure CoP / PP_g / Al

4.3.2 Effet de l'ancrage mécanique

L'adhérence peut être altérée ou améliorée en fonction de la qualité de l'ancrage mécanique. Cet ancrage résulte d'une pénétration du polymère dans les aspérités du substrat. Ainsi une rugosité importante peut être un facteur favorable pour renforcer l'adhésion [7-8]. Cependant, dans la plupart des études sur l'ancrage mécanique, les auteurs modifient la rugosité en traitant les surfaces. Ces traitements s'accompagnent toujours d'une modification chimique de l'état de surface et il est difficile de décorrélérer l'impact réel de l'ancrage mécanique de l'effet des interactions chimiques à l'interface.

Si on réalise les éprouvettes de pelage par pressage, le film polymère a largement le temps de pénétrer les rugosités du substrat métallique. Par contre, des problèmes de mouillage peuvent avoir lieu lorsqu'on élabore les structures multicouches par extrusion couchage (Fig.4.18 (A)) [9]. En effet, lors de l'étape de couchage, la structure multicouches est laminée entre un rouleau d'acier (chill roll CR1) et un rouleau entouré d'une bande élastomère (nip roll) qui se déforme sous l'action d'une force de pressage (F_{pressage}). Cette étape se caractérise alors par la distance de la zone de pincement (d_p), qui dépend de la pression appliquée sur le rouleau déformable, et par le temps de séjour t_s ($t_s = d_p / U_f$) passé dans cette zone (nip) (Fig. 4.18 (B)). Dans nos essais, la pression de serrage est d'environ 1,5 MPa, et la distance de pincement est égale à ~ 1 cm (mesurée par un papier pression (présence de micro-capsules d'encre qui éclate sous la pression appliquée)).

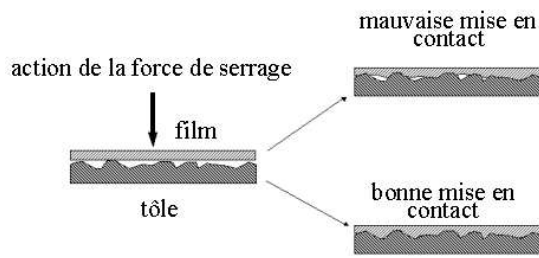


Fig.4.18 (A) Conséquences de l'écoulement dans la zone de pincement [9]

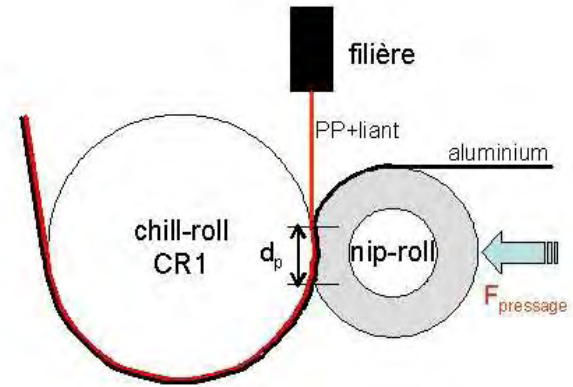
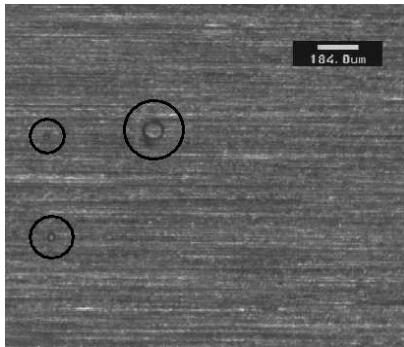
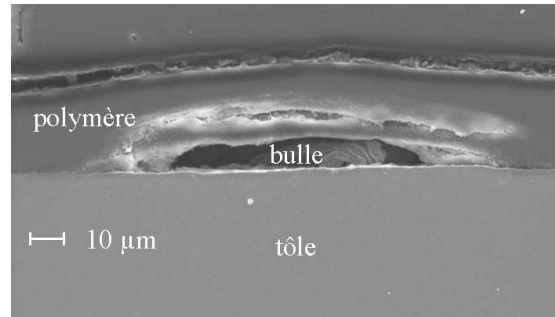


Fig.4.18 (B) Schéma de l'étape du couchage du film polymère sur la feuille d'aluminium



(A) vue de dessus



(B) coupe dans l'épaisseur

Fig.4.19 Photos du défaut de « bulle » sur la surface d'une structure multicouches PP/acier [9]

Dans le cas du couchage d'un film polymère sur une tôle d'acier, Sollogoub [9] a observé, selon les conditions de laminage, la présence de bulles à la surface des structures multicouches, preuve du mauvais mouillage du film polymère sur l'acier Fig.4.19 (A) et (B)). A l'aide d'un modèle qui permet de calculer le remplissage des rugosités (trou cylindrique ou rayure), il calcule le temps de pénétration t_p nécessaire au polymère pour remplir celles-ci. Si $t_p < t_s$, le polymère fondu n'a pas le temps nécessaire pour remplir les trous les plus profonds et des bulles sont décelables à la surface (Tableau 4.4). L'apparition de ces bulles, au moment du recuit, est due à la dilatation de l'air emprisonné dans les cavités, qui sont partiellement remplies.

Dans notre cas et sur tous les essais, aucune bulle témoin d'un mauvais mouillage du film polymère sur la feuille d'aluminium n'a été observée au cours des recuits. Cependant, nous avons caractérisé le « mouillage », par microtopographie et AFM, pour vérifier si les conditions de procédé n'ont pas eu un impact, même minime. Pour cela, nous avons observé la topographie des deux surfaces qui composent l'interface : « côté liant » après dissolution de la feuille aluminium dans un bain d'acide (HCl concentré) et « côté aluminium » après dissolution du film polymère dans un bain de xylène à

100°C. Par exemple, si la rugosité de la surface « côté liant » est l'image de celle « côté aluminium », le mouillage est considéré comme correct.

n° de l'essai	Temps de séjour t_s (s)	Temps de pénétration t_p (s)	$t_p > t_s$	Présence de bulles
essai 1	0,11	∞	oui	oui
essai 4	0,09	∞	oui	oui
essai 5	0,12	∞	oui	oui
essai 6	0,14	∞	oui	oui
essai 7	0,07	∞	oui	oui
essai 8	0,055	0,12	oui	non
essai 10	0,11	0,0095	non	non
essai 11	0,11	∞	oui	oui

Tableau 4.4 Calcul des deux temps caractéristiques du couchage (t_s et t_p) pour différentes conditions de couchage (vitesse de ligne, pression, température) [9]

4.3.2.1 Microtopographie et rugosité de surface sans contact

Dans un premier temps, les surfaces ont été caractérisées par microtopographie de surface sans contact. A partir de cette technique, nous pouvons observer la topographie de la surface (éventuels défauts, rayures...) et calculer les paramètres de rugosité, tels que la rugosité moyenne de la surface étudiée. Le principe de cette technique est basé sur la réflexion d'une lumière polychromatique. Dans le cas de l'appareil utilisé (Altisurf 500), un faisceau lumineux (lumière blanche) passe à travers une lentille à forte aberration chromatique, qui décompose le faisceau lumineux en ondes monochromatiques sur une certaine distance (300 μm). En fonction du relief de la surface analysée, certaines longueurs d'onde sont réfléchies. Ces dernières sont interprétées en terme d'altitude, puis un logiciel (Altimap) recompose l'image 3D de la surface (environ $2 \times 2 \text{ mm}^2$).

Après de nombreuses observations, il s'avère que les différences, en fonction des conditions de procédé, sont infimes. Nous ne présentons ici que les résultats pour deux conditions extrêmes (Figs.4.20), correspondant à une adhérence élevée (essai 251) ou nulle (essai 246). En regardant attentivement la topographie des surfaces, nous remarquons des marques de laminage sur la surface d'aluminium (Fig.4.20 (A)), reproduites à l'identique sur la surface du film polymère, comme une image inversée (Fig.4.20 (B) et (C)). La rugosité moyenne R_a est sensiblement la même, quelle que soit la surface analysée (Al ou PP) : $R_a \approx 0,1\text{-}0,2 \mu\text{m}$.

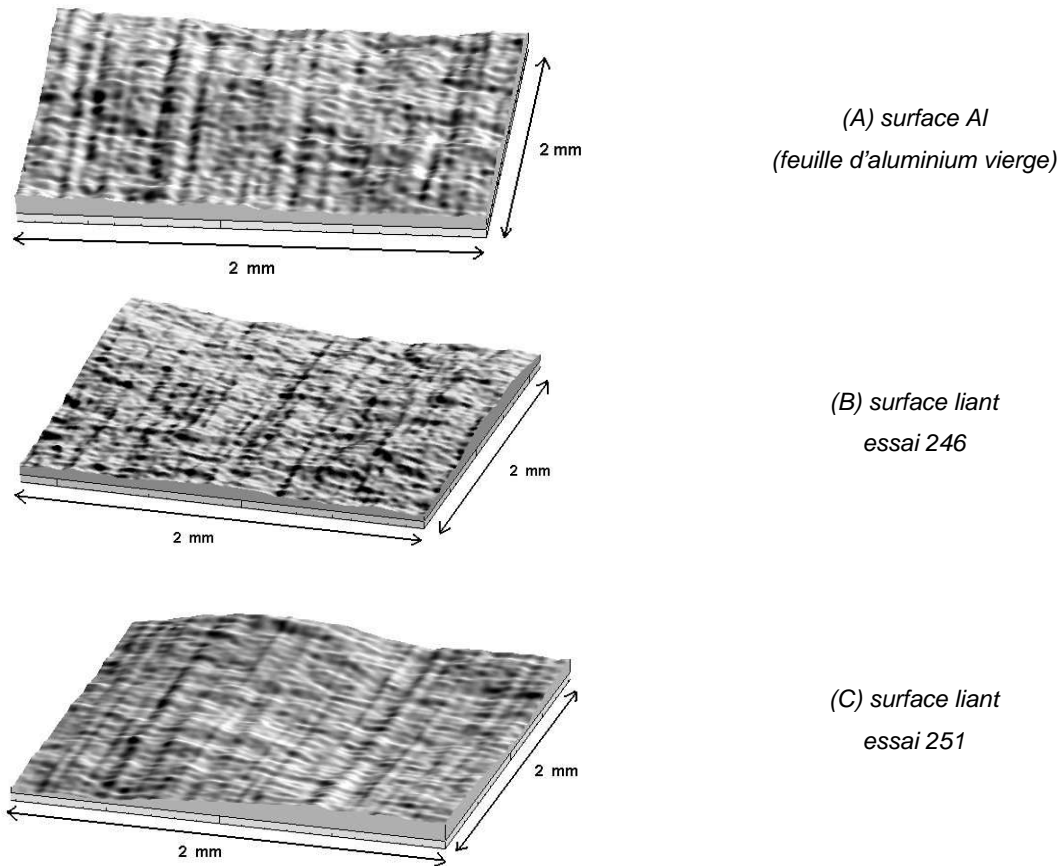


Fig.4.20 Reconstruction spatiale de la topographie de l'interface Al/Liant

4.3.2.2 Observations de l'interface par AFM

Les surfaces ont été aussi caractérisées par AFM (Digital Instruments/VEECO), en mode sans contact, à une échelle inférieure (surface analysée $25 \times 25 \mu\text{m}^2$). Des marques d'une profondeur de 300 nm (feuille Al) à 150 nm (film PP) sont observables sur les figures 4.21 (A) et (B).

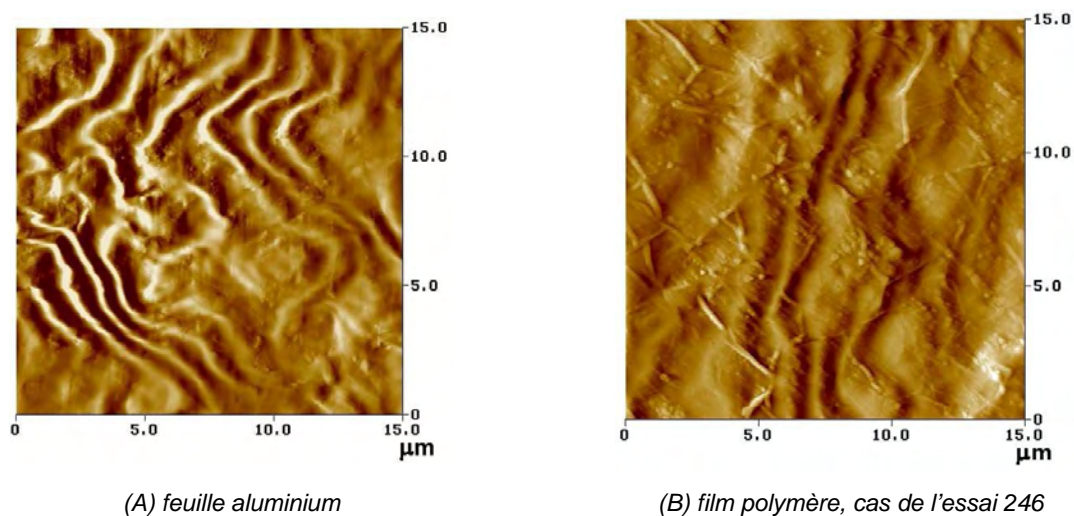


Fig.4.21 Clichés AFM des deux surfaces composant l'interface Al/Liant (essai 246)

Cependant, il est difficile de conclure sur l'impact des conditions de procédé, car aucune différence réelle n'a été remarquée entre les essais.

4.3.2.3 Conclusion

Ces résultats semblent montrer que le film polymère, encore à l'état fondu, a le temps de pénétrer les aspérités (échelle du μm) lors de l'étape du couchage. Ce constat paraît moins clair à une échelle inférieure ($< \mu\text{m}$). Les différences entre les surfaces polymère et aluminium, observées par AFM, peuvent être expliquées par la relaxation du film polymère après la dissolution de la feuille d'aluminium ou, plus simplement, par un mouillage partiel des rugosités. Néanmoins, comme les observations sont identiques quel que soit le niveau d'adhérence relevé, l'ancrage mécanique ne peut expliquer les différences entre les forces de pelage.

Remarque : Contrairement à la rugosité naturelle d'une tôle d'acier, la rugosité d'une feuille d'aluminium est faible : $R_a (\text{Al}) \approx 0,1-0,2 \mu\text{m} < R_a (\text{Acier}) \approx 1 \mu\text{m}$. Les marques sur une feuille d'aluminium sont de l'ordre de 300 nm alors qu'il n'est pas rare de rencontrer des trous de 6-7 μm dans le cas de l'acier [9]. Cette différence est fondamentale pour comprendre pourquoi le mouillage semble déterminant dans le cas du couchage sur une tôle d'acier alors que ce n'est pas significatif dans le cas du couchage sur une feuille d'aluminium.

4.3.3 Corrélation entre l'histoire thermique et la densité de liaisons formées à l'interface

Nous avons vu que la réaction chimique dépend de la température et de la mobilité des chaînes (cf. chapitre 3). A partir du modèle thermique et des mesures des temps de relaxation (cf. chapitre 2.1), il est possible de quantifier l'impact de la thermique sur la formation des liaisons et de voir les effets de la mobilité moléculaire.

4.3.3.1 Impact de la thermique du procédé sur la formation des liaisons

La figure 4.22 présente l'évolution de la densité de liaisons formées à l'interface (voir chapitre 3) en fonction de l'histoire thermique Ψ . Cette figure démontre clairement l'impact du parcours thermique sur la formation des liaisons.

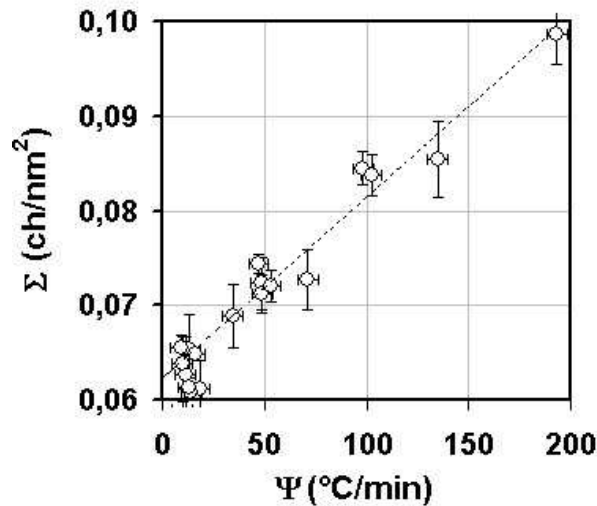


Fig.4.22 Evolution de la densité de liaisons en fonction de Ψ .
Les points correspondent aux mesures expérimentales.

Plus la température du film polymère reste élevée, plus la probabilité de réaction augmente. Ainsi, la température a un effet sur la constante de réaction chimique, qui dépend de la température, mais aussi sur la mobilité moléculaire (voir paragraphe 4.3.3.2 et 4.3.3.3).

4.3.3.2 Phénomènes de relaxation des chaînes près de l'interface

Dans un polymère fondu, plusieurs phénomènes sont observés :

- localement, les chaînes peuvent se relaxer et des mouvements de faibles amplitudes ont lieu (de l'ordre du rayon de giration R_0 d'une chaîne polypropylène ($\langle R_0 \rangle^2 \approx Na^2$, avec a la longueur d'un monomère, et N le nombre de monomères),
- à une échelle supérieure, des phénomènes de diffusion prennent place et des chaînes greffées peuvent migrer vers l'interface [10-11].

La réaction chimique est alors amplifiée par la multiplication des contacts entre les chaînes greffées et les oxydes d'aluminium, soit par un apport supplémentaire de chaînes (diffusion), soit plus simplement par des mouvements locaux près de l'interface. Sans reprendre les théories de la dynamique moléculaire et de la reptation pour simuler les mouvements des chaînes polymères près de l'interface, nous proposons de calculer, à l'aide d'un modèle simplifié, la distance parcourue, par une chaîne au cours du refroidissement.

Calcul de la distance parcourue par une chaîne greffée au cours du refroidissement :

On suppose que la diffusion est due aux mouvements par reptation des chaînes macromoléculaires. Il n'est pas très aisé de déterminer le temps de reptation. D'un point de vue théorique, il correspond au temps le plus long du spectre des temps de relaxation. C'est pourquoi, compte tenu des distributions rencontrées ici, nous allons plutôt raisonner à partir d'un temps caractéristique des chaînes greffées (τ_{car}):

- dans le cas des greffés purs (Fig.4.23 (A)), ce temps correspond au temps de relaxation moyen des polymères greffés purs (ex : $\tau_{car} < 0.005$ s à 220°C)
- dans le cas des liants modèles, seul le temps des chaînes greffées nous intéresse. Il correspond aux temps les plus « courts » du spectre des temps de relaxation (Fig.4.23 (B)).

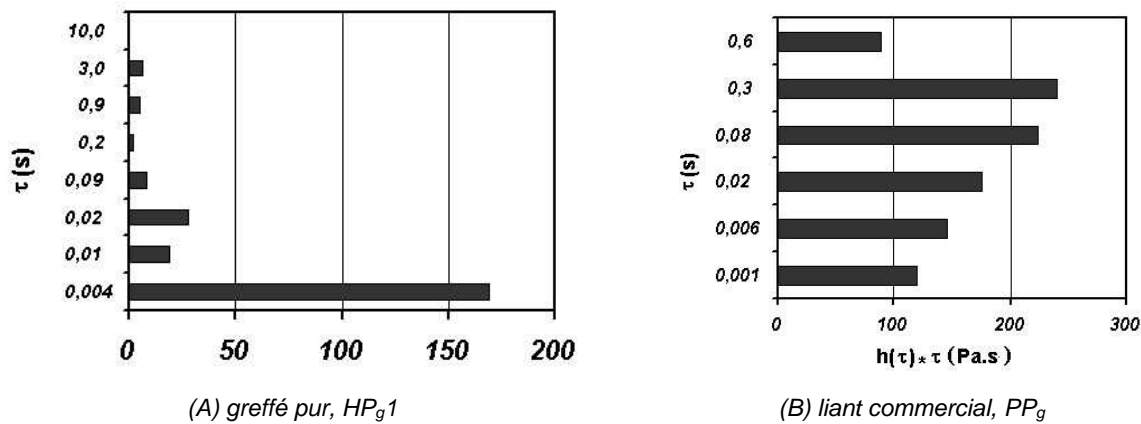


Fig.4.23 Spectres des temps de relaxation d'un greffé pur et d'un liant à $T=220^\circ\text{C}$

$\tau_{car}(HPg1) = 4 \text{ ms}$; $\tau_{car}(PPg\text{- chaînes greffées}) = 1\text{-}6 \text{ ms}$

Ce temps caractéristique s'exprime en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$\tau_{car} = \tau_{ref} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \text{ avec } \tau_{ref} \approx \tau_{car}(T_{ref}) \quad (\text{Eq.4.7})$$

où $\tau_{car}(T_{ref})$ est le temps caractéristique des chaînes greffées à la température de référence (ici 220°C).

Un coefficient de diffusion est alors défini:

$$D = \frac{Na^2}{\tau_{rept}} \quad (\text{Eq.4.8})$$

avec N, le nombre de monomères et a la longueur d'un monomère (environ 0,15 nm pour le PP).

La distance parcourue est alors : $d = \sqrt{D \cdot t(s)}$ avec t, le temps procédé. Ce temps correspond au temps de début de cristallisation ($t \approx t_0$). Connaissant le parcours thermique en fonction du temps

(Fig.4.24), il est possible de remonter à la distance théorique parcourue par une chaîne en découpant l'étape de refroidissement en n « paliers isothermes ». Au pas n, la distance parcourue est :

$$d_n = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n \tilde{D}_{self_i} \times (t_i - t_{i-1}) \right)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{Na^2}{\tau_0 \cdot \exp\left(\frac{2E}{R(T_i + T_{i-1})}\right)} \right) \times (t_i - t_{i-1})} \quad (\text{Eq.4.9})$$

avec t_i et T_i le temps et la température au pas i.

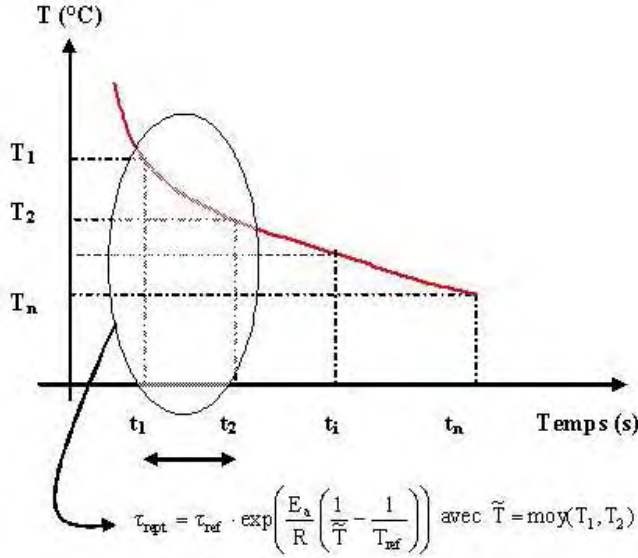
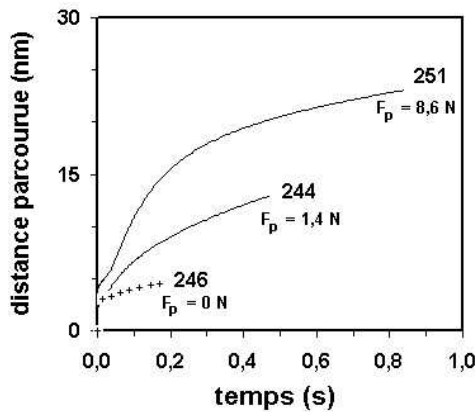
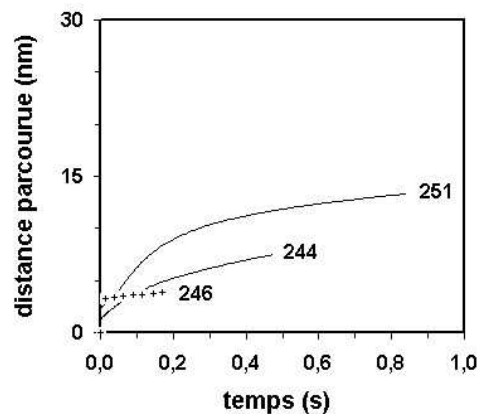


Fig.4.24 Histoire thermique de l'interface (< 1 μm) et estimation du temps caractéristique au cours du refroidissement

En examinant la distance parcourue par une chaîne, pour différents essais (Figs.4.25), on se rend compte que la diffusion au cours de nos essais est très faible. Dans les conditions les plus favorables ($F_p \approx 9\text{ N}$, essai 251), la distance parcourue est inférieure à deux fois le rayon de giration ($R_o \approx 13\text{ nm}$).



(A) Cas de $\tau_{car} = 2\text{ ms}$ (220°C)



(B) Cas de $\tau_{car} = 6\text{ ms}$ (220°C)

Fig.4.25 Distance parcourue au cours du refroidissement jusqu'à t_0 , temps de début de cristallisation.

Cas des essais 246 ($U_f = 5\text{ m/min}$, $T_{CR1} = 23^\circ\text{C}$) ; 248 ($U_f = 25\text{ m/min}$, $T_{CR1} = 100^\circ\text{C}$) ;

251 ($U_f = 25\text{ m/min}$, $T_{CR1} = 94^\circ\text{C}$, PS)

De plus, il est important de noter que ces distances calculées sont des majorants, car en réalité les temps de reptation sont beaucoup plus longs que le temps caractéristique utilisé ici. Par conséquent, les distances parcourues par reptation sont, en réalité, bien inférieures.

Mobilité des chaînes près de l'interface ($< 1\mu\text{m}$) :

Pour représenter la mobilité à l'interface et donc rendre compte de mouvements plus locaux, il faut raisonner à partir des temps caractéristiques des chaînes (temps de relaxation moyen) inférieurs au temps de reptation.

Sur les Figs.4.26, nous avons superposé l'histoire thermique de l'interface, pour différents essais d'extrusion couchage, et l'évolution des temps de relaxation (Eq.4.7) en fonction de la température. Ces temps correspondent au temps caractéristique (τ_{car}) des chaînes greffées et au temps moyen (τ_g) des liants (liants modèles ou commercial), lié à la masse molaire de la base (voir chapitre 2, méthode Cole-Cole).

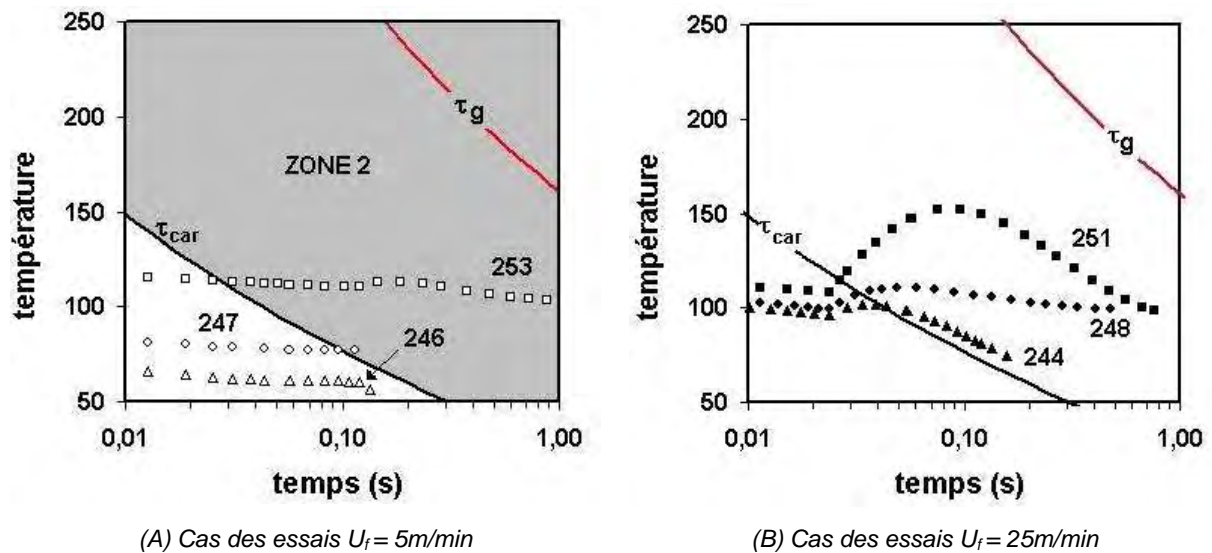


Fig.4.26 Superposition de l'histoire thermique pour différents essais et de l'évolution en fonction de la température du temps de relaxation τ_g (temps moyen de PP_g correspondant aux longues chaînes) et du temps de « caractéristique » des courtes chaînes (chaînes greffées : $\tau_{\text{car}} = 2\text{ ms}$ à 220°C).

Cas des essais :

246 ($F_p = 0\text{ N}$) ; 247 ($F_p = 0\text{ N}$) ; 253 ($F_p = 3,2\text{ N}$)
 244 ($F_p = 1\text{ N}$) ; 248 ($F_p = 1,4\text{ N}$) ; 251 ($F_p = 8,4\text{ N}$)

Cette représentation apporte un complément d'informations sur la mobilité des chaînes, près de l'interface, au cours du refroidissement [10]. Par exemple, nous pouvons savoir si les chaînes, près de l'interface, ont le temps de se relaxer au cours du refroidissement. Ainsi, si la courbe de température dépasse la zone délimitée par la courbe τ_{car} (Zone 2 : Fig.4.26 (A)), le temps procédé est compatible

avec les temps de relaxation des chaînes greffées. La première conclusion est que l'adhérence est liée à la mobilité moléculaire:

- une adhérence faible ou nulle coïncide avec un parcours thermique défavorable en termes de mobilité des chaînes ($F_p < 1\text{N}$: cas des essais 246, 247 et 244).
- l'adhérence est élevée ($F_p > 1\text{N}$) pour les structures dont le parcours thermique est favorable (cas des essais 248, essai 251 et 253).

4.3.3.3 Conclusion

Savoir réellement ce qui favorise la création des liaisons à l'interface est difficile. Néanmoins, le modèle d'extrusion couchage a révélé que la maîtrise de la température était le facteur essentiel dans la création des liaisons. Une température élevée accélère la cinétique de réaction chimique et favorise la mobilité des chaînes près de l'interface. Ainsi, il faut que les temps de relaxation des chaînes greffées soient compatibles avec les temps « procédé » afin d'augmenter la probabilité de réaction d'un greffon AM avec les oxydes d'aluminium. Par contre, compte tenu des temps « procédé » très courts ($< 2\text{ s}$), il est peu probable que :

- l'interface soit renforcée par un apport supplémentaire en chaînes greffées,
- des résidus de catalyse ou des chaînes oxydées diffusent pour former des couches de faible cohésion, provoquant alors la chute des propriétés adhésives.

4.3.4 Effet de la microstructure sur les forces de pelage

L'histoire thermique a un impact très net sur la microstructure des films (cf. paragraphe 4.2) et donc sur leurs propriétés mécaniques : seuil de plasticité (σ_y) et module d'élasticité (E'). Or, les phénomènes dissipatifs peuvent être importants (déformation plastique) lors du test de pelage. Ces phénomènes sont surtout liés aux propriétés mécaniques du film polypropylène mais aussi au test de pelage en lui-même (mode de sollicitation, dimensions des éprouvettes). Un certain nombre de techniques (traction, DMA) ont donc été mises en œuvre pour déterminer ces paramètres.

4.3.4.1 Propriétés mécaniques des films polymères

Des essais de traction ont été réalisés sur le film polymère à température ambiante et à vitesse de traverse constante (200 mm/min) en utilisant une machine de traction Erichsen (Erichsen Testwell) équipée d'un capteur de force de 200 N. L'objectif est de déterminer le seuil de plasticité en fonction des conditions de refroidissement. Le système Vidéotraction[®] a été utilisé comme extensomètre, pour mesurer la déformation au cours des essais. En suivant le déplacement, par caméra rapide, de quelques points dessinés à la surface de l'éprouvette (2 taches dans notre cas), cette méthode permet de déterminer les courbes contrainte - déformation vraie (Fig.4.27). Les éprouvettes en forme

d'haltère ont été découpées dans les films à l'aide d'un emporte pièce, après dissolution de la feuille d'aluminium.

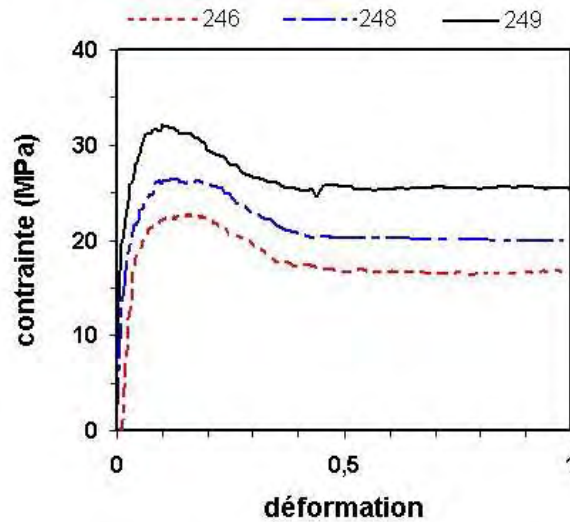


Fig.4.27 Courbes de traction pour différents essais :

essai 249 ($U_f = 40 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 105^\circ\text{C}$) ; essai 248 ($U_f = 25 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 100^\circ\text{C}$)

essai 246 ($U_f = 5 \text{ m/min}$, $T_{CR1} = 23^\circ\text{C}$)

Le module élastique a été déterminé par DMA (Dynamic Mechanical Analyzer, Tritec 2000, Bohlin Instruments). Ces essais ont été réalisés en imposant un petit déplacement ($10 \mu\text{m}$) à des éprouvettes rectangulaires pendant 5 min, à la fréquence 1 Hz et à température ambiante (solicitation en traction). Ces éprouvettes ont été découpées dans le sens d'extrusion, à l'aide d'un emporte pièce ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 80 \mu\text{m}$). Le module élastique moyen est calculé à partir de cinq essais.

Principaux résultats :

Le module d'Young et le seuil de plasticité pour différents essais sont reportés dans le tableau 4.5. Au vu de ces résultats, le seuil de plasticité et le module d'Young sont liés à la nature des phases et au taux de cristallinité. Ces paramètres prennent une valeur maximale lorsque le film polymère cristallise à haute température et ne subit pas de trempe secondaire sur CR2 (essais 247, 249, 252-254). Au contraire, les valeurs les plus faibles correspondent aux films dont la proportion de phase smectique est importante (essais 246, 248 et 251). En corrélant les valeurs du seuil de plasticité et du module d'élasticité avec les observations microscopiques, on s'aperçoit que ces deux paramètres dépendent du taux de cristallinité, comme cela est mentionné dans la littérature [14-16].

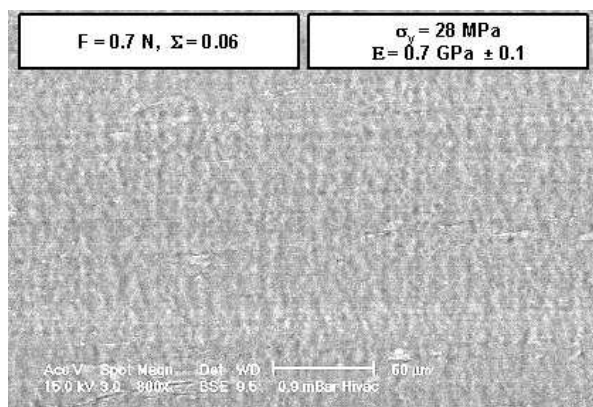
Essais	Seuil de plasticité σ_y (MPa) ± 0.5	Module d'élasticité (DMA à 25°C) E' (GPa) ± 0.03	Phases cristallines	Taux de cristallinité X_c (%)
244 (1)	28	0.7	α	30
245	28	0.7	α	30
246	22,5	0,55	phase smectique	5
247	32,5	/	α	37
248	26,5	0,65	phase smectique + α	23
249	32	/	α	41
251	26,5	0,68	phase smectique + α	21
252	/	/	α	36
253	30	0.95	$\alpha + \beta$	36
254	/	/	α	40

Tableau.4.5 Module d'élasticité et seuil de plasticité pour divers essais

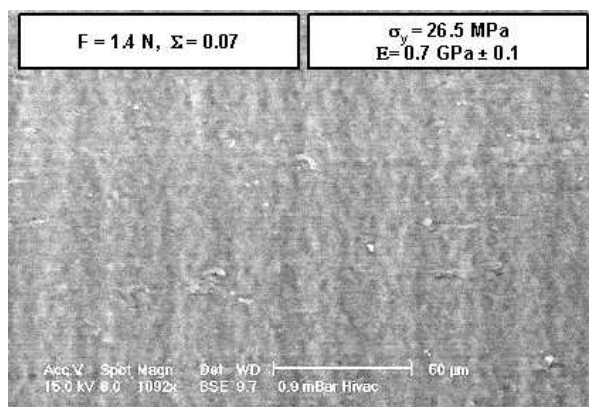
4.3.4.2 Conséquences sur les mesures d'adhérence

Dans le chapitre 3, nous avons décrit le test de pelage utilisé pour caractériser l'adhérence dans les structures multicouches. En plus de l'énergie d'adhésion locale, l'énergie de pelage prend en compte les énergies dépensées au cours des processus de dissipation, comme l'énergie dissipée en front de fissure, ou la déformation plastique de l'éprouvette dans le cas de systèmes ductiles. Pour des énergies d'adhésion élevées, la forte plastification des éprouvettes contribue à la majeure partie de l'énergie de pelage enregistrée. Pour illustrer ces phénomènes, nous avons caractérisé par microscopie électronique à balayage, la surface des films polymères en contact avec la feuille aluminium (côté liant), après un test de pelage (Figs.4.28).

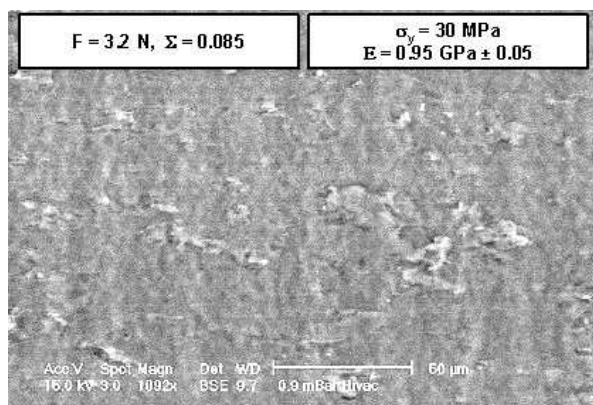
En fonction des forces de pelage enregistrées, les surfaces sont lisses (Fig.4.28 (A), $F_p = 0$ N)) ou rugueuses (Fig.4.28 (D), $F_p = 8,4$ N). La rugosité, induite par le pelage, est attribuée à la déformation plastique qui s'est propagée dans l'épaisseur de la structure au lieu d'être confinée à l'interface. Cette déformation plastique, importante au-delà d'une certaine densité de liaisons ($\Sigma > 0,08$ ch/nm²), engendre un fort endommagement de l'éprouvette et l'apparition de microcavités.



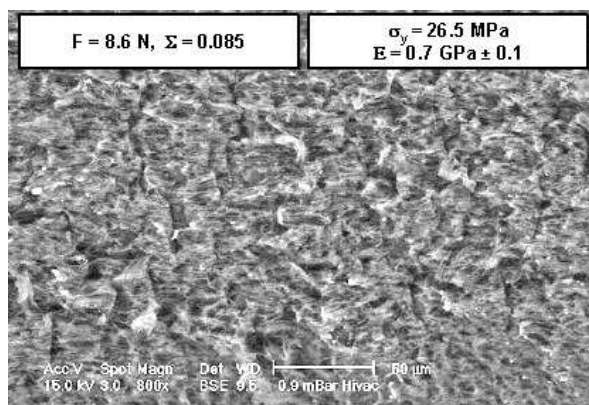
(A) essai 1 (244) ($U_f = 25$ m/min, $T_{CR1} = 50^\circ\text{C}$)



(B) essai 248 ($U_f = 25$ m/min, $T_{CR1} = 100^\circ\text{C}$)

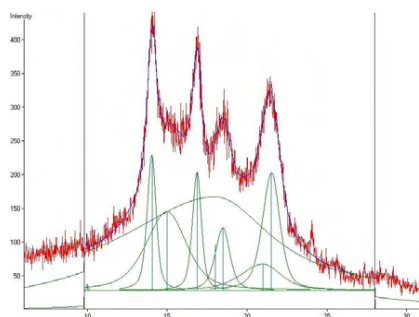


(C) essai 253 ($U_f = 5$ m/min, $T_{CR1} = 103^\circ\text{C}$, PS)

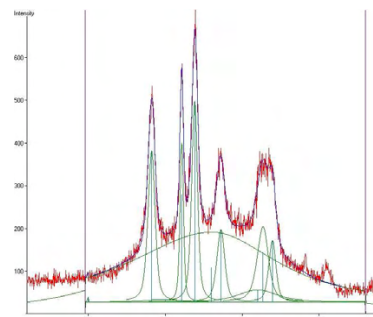


(D) essai 251 ($U_f = 25$ m/min, $T_{CR1} = 93^\circ\text{C}$, PS)

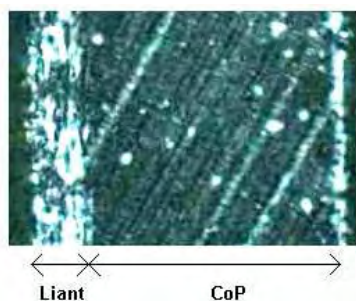
Figs.4.28 Images MEB de l'interface polymère (côté liant) après le test de pelage



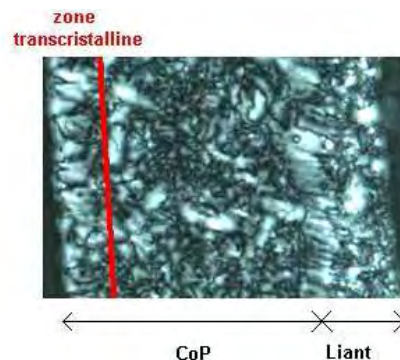
(A) Spectre RX



(A) spectre RX



(B) Observations par microscopie optique de la morphologie des films dans l'épaisseur



(B) Observations par microscopie optique de la morphologie des films dans l'épaisseur

Fig.4.29 essai 251 ($U_f = 25$ m/min, $T_{CR1} = 94^\circ\text{C}$, PS)

Fig.4.30 essai 253 ($U_f = 5$ m/min, $T_{CR1} = 103^\circ\text{C}$, PS)

De plus, la comparaison entre les essais 253 et 251, qui fournissent des résultats paradoxaux (Fig.4.17), permet de mettre en évidence le lien étroit entre les propriétés mécaniques des films et les processus dissipatifs. Ainsi, selon les propriétés, la déformation plastique est plus ou moins confinée à l'interface. A densité de liaisons égale ($\Sigma = 0,085 \text{ ch/nm}^2$), plus le seuil de plasticité est bas, plus la déformation plastique est importante : $\sigma_y (251) < \sigma_y (253)$ (Fig.4.28 (C) et (D)). Ce constat explique donc parfaitement pourquoi la force de pelage est nettement supérieure dans le cas de l'essai 251. La contribution très importante des processus dissipatifs s'explique par la proportion importante de phase smectique (Fig.4.29 (A) et (B)) qui abaisse le seuil de plasticité, contrairement au film 253 composé principalement de sphérolites α et β (Fig. 4.30 (A) et (B)). Il est à penser qu'un test de clivage aurait permis de mieux confiner la déformation en tête de fissure, sans toutefois éviter un endommagement diffus dans l'épaisseur compte tenu des propriétés mécaniques du film.

D'autres auteurs ont aussi noté l'impact des trempes sur les propriétés adhésives des structures multicouches dans le cas de l'adhésion entre une feuille d'aluminium et un film polymère (PP greffé [17], PE [18]). Le renforcement des propriétés adhésives (force de pelage plus élevée) est expliqué par un changement des propriétés mécaniques des films. La présence de phase smectique tend à favoriser la plastification des éprouvettes et donc augmenter l'énergie consommée lors du test de pelage. De même, si on réalise un recuit sur les structures trempées, pendant 8 min en dessous de la température de fusion, l'énergie de pelage chute à cause de la disparition progressive de la phase smectique (Figs.4.31 : de C à A, disparition totale de la phase smectique après recuit à 130°C)) [17]

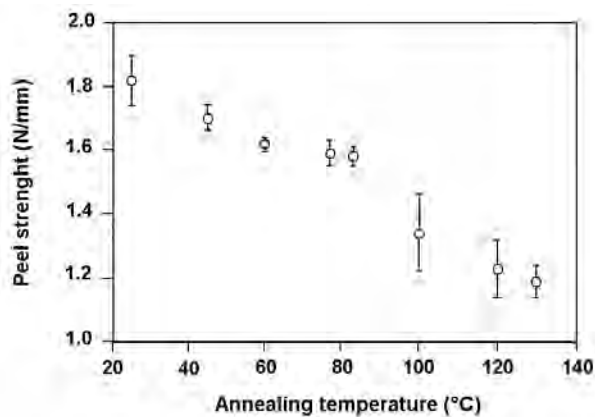


Fig.4.31 (A) Evolution de la force de pelage en fonction de la température de recuit [17]. Eprouvettes sandwich trempées dans l'eau glacée (dimensions : 230 mm × 25 mm × 350 μm (100 Al + 150 PP + 100 Al))

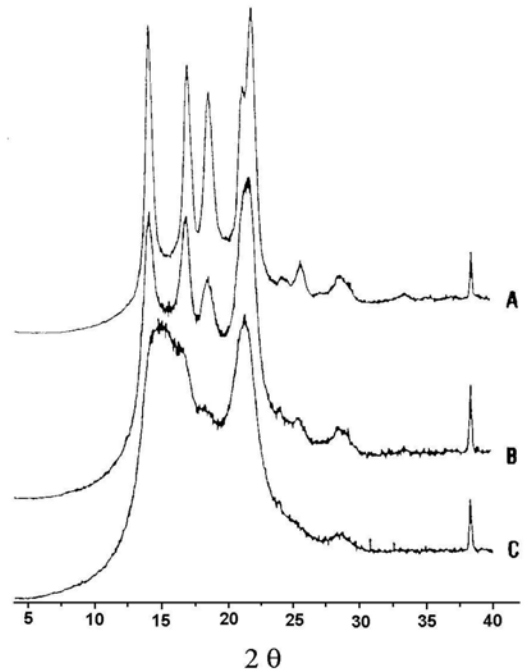


Fig.4.31 (B) Spectres RX d'un film polymère, issu d'une éprouvette sandwich trempée, recuite à différentes températures pendant 8 min [17] : A : 130 °C, B : 100°C et C : 70°C

Remarque :

Nous avons corrélé les phénomènes d'endommagement avec les propriétés globales du film mais pas avec les propriétés mécaniques à l'interface. Or, dans un premier temps, les mécanismes de dissipation prennent place en tête de fissure, et dépendent donc des propriétés mécaniques de l'interface. Malheureusement, ces propriétés interfaciales sont difficiles à déterminer et nous n'avons pas réussi à mettre en place le protocole pour mesurer l'orientation et le taux de cristallinité à l'interface. Différentes techniques auraient pu être utilisées :

- dichroïsme infrarouge (mode ATR) : cette méthode, semi-quantitative, permet d'obtenir des informations sur l'orientation et les proportions de phases amorphe et cristalline sur une épaisseur de 1-3 μm ,
- nano-indentation : à partir de l'observation de la trace laissée par le nano-indentateur, un modèle mécanique permet de remonter aux propriétés mécaniques de l'interface.

4.4 Conclusion : vers une optimisation du procédé

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé les différents facteurs susceptibles de renforcer l'adhérence dans les structures multicouches. L'adhérence dépend principalement du nombre de liaisons créées à l'interface (Σ) et des propriétés mécaniques du film (σ_y et E), même si dans certains cas, l'ancrage mécanique peut jouer un rôle. Ces paramètres dépendent fortement des conditions opératoires :

- La réaction chimique est thermo-activée et dépend de la mobilité moléculaire dans le fondu. L'histoire thermomécanique est donc primordiale, notamment près de l'interface où a lieu la réaction entre les chaînes greffées et les oxydes d'aluminium. En effet, la réaction chimique, fortement ralentie dès que l'interface cristallise, dépend de l'histoire thermique et les conditions d'étirage influent sur la cristallisation.
- Les propriétés mécaniques sont fortement liées à la microstructure des films semi-cristallins et à l'orientation moléculaire. La nature des phases (smectique, α ou β), le nombre et la taille des sphérolites dépendent fortement des conditions thermiques lors du refroidissement de la structure multicouches.

En jouant sur les conditions opératoires (vitesse d'étirage, températures des rouleaux), les énergies de pelage varient de 0 à 1500 J/m^2 , la densité de liaisons de 0,06 à 0,1 ch/nm^2 et le seuil de plasticité de 22 à 32 MPa. Pour améliorer l'adhérence, la première idée est donc d'optimiser le procédé afin de favoriser la création de liaisons (Fig.4.32 (A) : $\Sigma = f(\Psi)$) ou d'abaisser le seuil de plasticité pour amplifier les phénomènes dissipatifs au cours de l'essai de pelage (Fig.4.32 (B)).

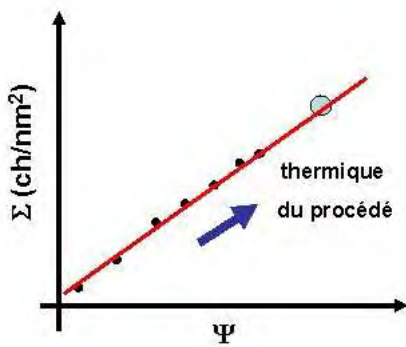


Fig.4.32 (A) Impact du procédé sur la densité de liaisons formées à l'interface

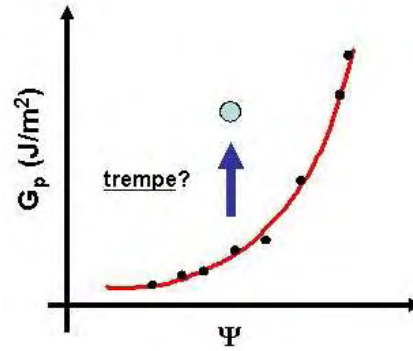


Fig.4.32 (B) Impact du procédé sur les propriétés mécaniques du film et par conséquent sur les processus dissipatifs au cours du pelage

Dans cette optique, nous avons réalisé des essais afin de tester le caractère prédictif de notre modèle, à savoir, la capacité à prédire le niveau d'adhérence dans une structure CoP / PP_g / Al en fonction des conditions de procédé :

- Essai 1 (≡ essai 251) : $U_f = 25$ m/min, $T_{CR1} = 94^\circ\text{C}$, $T_{CR2} = 22^\circ\text{C}$,
- Essai 2 (≡ essai 313) : $U_f = 25$ m/min, $T_{CR1} = 92^\circ\text{C}$, $T_{CR2} = 87^\circ\text{C}$. Nous avons choisi ces conditions de procédé dans le but d'obtenir le même parcours thermique initial tout en supprimant les effets d'une trempe secondaire (T_{CR2} (essai 2) $\gg T_{CR2}$ (essai 1)). A partir des figures 4.32 (A) et (B), nous pouvons supposer que la densité de liaisons sera identique (même Ψ) mais que l'énergie de pelage chutera. En effet, la phase smectique ne doit plus se former car nous avons supprimé la trempe sur CR2. Par conséquent, les phénomènes dissipatifs seront moins importants au cours de l'essai de pelage en raison de l'augmentation du taux de cristallinité et du seuil de plasticité.

Les figures 4.33 et 4.34 illustrent l'apport du modèle pour estimer les niveaux d'adhérence à partir des seules conditions opératoires:

- en augmentant la température du chill-roll CR2, la phase smectique, due à l'effet de trempe sur CR2 (Fig.4.34 (A)), disparaît. Par contre, le parcours thermique (Fig.4.33) reste le même (Ψ (essai 1) = Ψ (essai 2)) et la densité de liaisons ne change pas.
- malgré la même densité de liaisons, la force de pelage diminue (Fig.4.34 (B)) car les phénomènes de plastification sont beaucoup moins importants (taux de cristallinité plus important).

Plusieurs résultats intéressants sont à souligner. Premièrement, les dernières observations valident le modèle d'extrusion couchage. Malgré une loi de cristallisation empirique et plusieurs hypothèses, les températures au sein de la structure multicouches ainsi que la cristallisation sont calculées avec une précision suffisante, et ceci, quelle que soit la complexité du parcours thermique (vitesse d'étirage, effet de trempe..). A partir des simulations, nous pouvons savoir si le film a cristallisé à haute

température ou s'il a subi une trempe, et si le parcours thermique a été favorable à la création de liaisons. A partir de ces constats, nous sommes capables de prédire qualitativement l'impact du procédé et d'estimer le niveau d'adhérence (faible, moyen ou élevée), mais pas de calculer la valeur exacte de la force de pelage.

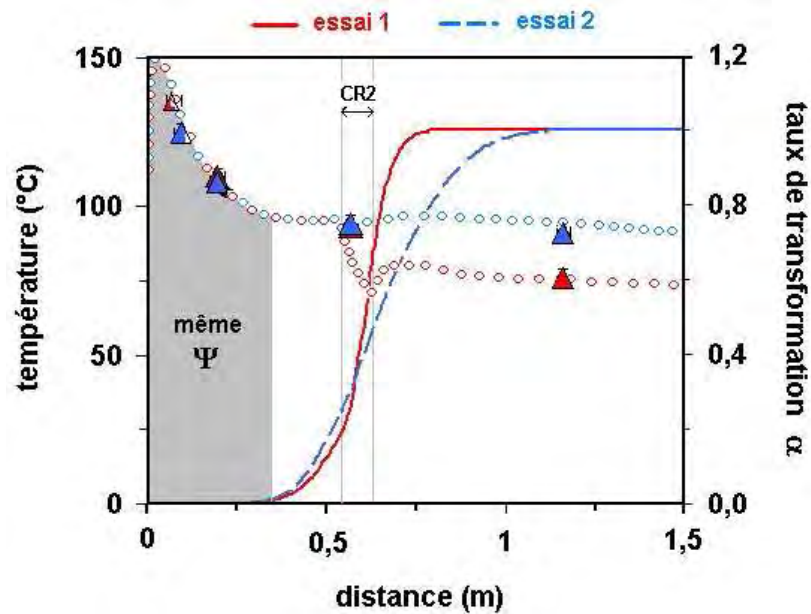


Fig.4.33 Evolution de la température (O) et du taux de transformation α (—) près de l'interface (Liant, 1 μm) le long de la ligne d'extrusion couchage. Rouge : essai 1 ; Bleu : essai 2

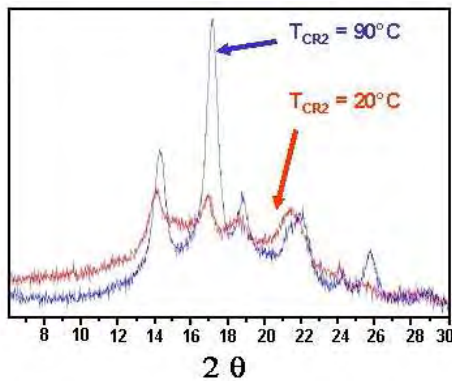


Fig.4.34 (A) Disparition de la phase smectique en augmentant la température CR2

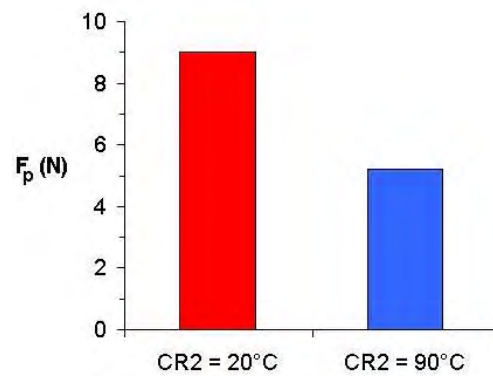


Fig.4.34 (B) Diminution de la force de pelage en augmentant la température CR2

A partir du modèle d'extrusion couchage, nous pouvons envisager une optimisation des conditions opératoires afin de favoriser la création de liaisons, en fonction du type de structure (épaisseur des couches, présence de couches isolantes...) ou du design de la ligne d'extrusion couchage. On peut aussi imaginer et proposer de nouveaux schémas de ligne en partant du postulat suivant, qui est loin d'être intuitif: il est préférable de maintenir les films polymères à haute température, le plus longtemps

possible, au lieu de les refroidir rapidement. L'idéal serait de favoriser au maximum le temps ouvert à la réaction puis de moduler les propriétés mécaniques en trempant la structure.

Références bibliographiques

- [1] E. Kumpinsky: **Heat Transfer Model Assessment of Chill-Rolls for Polymer Film Extrusion**, Industrial & Engineering Chemistry Research, 32, p.2866, 1993
- [2] C.S. Blethen: **Performance Characteristics of Swedish Chill-Rolls with Removable Shells**, Tappi Paper Symp. Conf., p.27, 1980
- [3] F. Jay: **Etude de la cristallisation de Polypropylènes en Ecoulement- Application à la Modélisation du Procédé d'extrusion de Film à Plat- Propriétés Mécaniques Résultantes**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1996
- [4] C. Tribout: **Etude Expérimentale et Théorique de la Cristallisation du Polypropylène sous Cisaillement. Application au Procédé d'Injection**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1993
- [5] S.Z.D. Cheng, J.J. Janimak, J. Rodriguez: **Crystalline Structures of Polypropylene Homo- and Copolymers**, in Polypropylene Structure, Blends and Composites 1- Structure and Morphology, J. Karger-Kocsis (Ed.), Chapman & Hall, London, p.31, 1995
- [6] M. Fugier: **Relation Microstructure et Propriétés Mécaniques à Différentes Vitesses de Déformation de Films Polypropylène**, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon 1, 1995
- [7] A. Stralin, T. Hjertberg: **Adhesion between LDPE and Hydrated Aluminium in Extrusion-coated Laminates**, Journal of Adhesion Science Technology, 7(11), p.1211, 1993
- [8] S. Thery, A. Legros, P. Balladon: **Study of Parameters Influencing the Mechanical Behaviour of and Damage to Steel-Polymer Interfaces**, ESIS Publication, 11, p.339, 1991
- [9] C. Sollogoub: **Etude du Procédé d'Extrusion Couchage de Films Polymères sur Tôle d'Acier**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 2003
- [10] P. Deprez: **Etude de Polypropylène Greffé en Relation avec l'Adhésion sur l'Aluminium- Analyse de la Zone Interfaciale**, Thèse de Doctorat, Matériaux Macromoléculaires et Composites, Université « Claude Bernard » Lyon 1, 1993
- [11] C. Laurens: **Etude Expérimentale de l'Adhésion aux Interface PP/PA6 : Rôle de la Cristallinité Interfaciale et de la Microstructure**, Thèse de Doctorat, Sciences Physiques, Université Paris VI, 2002
- [12] P. Pusset: **Etude des Mécanismes d'Adhésion aux Interfaces Polypropylène Greffé/ Aluminium**, Thèse de Doctorat, Chimie-Physique, Université de Haute Alsace, 1994
- [13] J.F. Lamèthe: **Etude de l'Adhésion de Composites Thermoplastiques Semi-Cristallins; Application à la Mise en Œuvre par Soudure**, Thèse de Doctorat, Physico-Chimie des Polymères, Université Paris VI, 2004
- [14] P. Duffo, B. Monasse, J.M. Haudin : **Cast Film Extrusion of Polypropylene. Thermomechanical and Physical Aspects**, Journal of Polymer Engineering, 10 (1-3), p.151, 1991

- [15] M. Akay, D. Barkley: **An Assessment of Processing Morphology and On-line Measurement of Spherulite Size for Polypropylene Films**, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 4, p.247, 1984
- [16] M. Akay: **Influence of Total Processing History on Polypropylene Structure and Properties**, *British Polymer Journal*, 21, p.285, 1989
- [17] O. Heuschling, P. Vangheluwe, L. Reginster, A. Doren, W.E.E. Stone, P.G. Rouxhet: **Adhesion Properties of Polypropylene to Aluminium: Influence of Polymer Grafting and Thermal History**, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8 (1), p.53, 1994
- [18] J.R.G. Evans, D.E. Packham: **The Influence of Cooling Rate on the Adhesion of Polyethylene Coatings Applied to Metals as a Hot Melt**, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, p.149, January 1981

Chapitre 5

Etude des propriétés
intrinsèques des polymères greffés
et de l'impact sur l'adhésion

Chapitre 5

Etude des propriétés
intrinsèques des polymères greffés
et de l'impact sur l'adhésion

Chapitre 5

Etude des propriétés intrinsèques des polymères greffés et de l'impact sur l'adhésion

En complément du chapitre 4 où nous avons démontré l'impact des paramètres du procédé sur les mécanismes d'adhésion, nous avons étudié certaines propriétés intrinsèques des liants modèles et leurs effets sur l'adhésion. Les propriétés susceptibles de jouer un rôle sont la mobilité moléculaire, la température de cristallisation et le taux global d'anhydride maléique (AM). Plusieurs formulations ont été choisies afin de séparer les effets de chaque paramètre.

La première partie est consacrée au choix des formulations. La deuxième souligne l'impact de la mobilité et de la cinétique de cristallisation. Enfin, la troisième partie démontre l'importance du nombre de chaînes greffées, présentes dans les liants, sur la densité finale de liaisons créées à l'interface.

Plan du chapitre

5.1 Objectifs de l'étude	183
5.1.1 Formulation des liants	183
5.1.2 Caractérisation des liants.....	185
5.1.2.1 Rhéologie	185
5.1.2.2 Cristallisation.....	186
5.2 Effet de la mobilité des chaînes et de la cristallisation	187
5.2.1 Essais d'extrusion couchage.....	187
5.2.2 Impact de la rhéologie sur l'adhésion.....	187
5.2.2.1 Relaxation des chaînes en fonction de la masse molaire.....	187
5.2.2.2 Relaxation des chaînes greffées au sein d'une matrice polymère	189
5.2.3 Effet de la cinétique de cristallisation	190
5.2.4 Conclusion.....	191
5.3 Effet du taux de greffage	191
5.3.1 Influence du nombre d'AM par chaînes	191
5.3.2 Influence du taux global d'anhydride maléique (ppm)	192
5.4 Conclusion	194

5.1 Objectifs de l'étude

Afin d'améliorer l'adhésion dans les structures multicouches aluminium/polymères, plusieurs voies sont envisageables. La première est de changer les paramètres du procédé afin de favoriser la création de liaisons à l'interface et/ou de jouer sur les propriétés mécaniques à l'interface (chapitre 4). Cependant, il n'est pas toujours aisé de modifier ces paramètres. Par exemple, des problèmes de mise en forme sont rencontrés lorsque les températures de rouleau sont trop élevées car la nappe polymère adhère sur les rouleaux. Au lieu de proposer une modification profonde des conditions opératoires, il est parfois préférable de modifier les polymères et de choisir une solution « matériau » aux problèmes posés. Le but de ce chapitre est de proposer des pistes pour améliorer les formulations en étudiant séparément l'impact de certaines propriétés, telles que la rhéologie des polymères greffés, les cinétiques de cristallisation ou le taux de greffage.

5.1.1 Formulation des liants

Pour répondre à ces diverses questions, nous avons étudié le comportement du liant commercial PP_g (témoin) et de plusieurs liants (voir Tableau 5.1). Le but de ces formulations est d'étudier séparément l'impact du greffage, de la cristallisation et de la rhéologie des polypropylènes sur les mesures d'adhérence. Une grande partie des résultats sont de nature confidentielle (recette de formulation). Sans rentrer dans les détails, nous allons tenter d'expliquer la philosophie de notre démarche.

Pour améliorer l'adhésion, nous avons joué:

- sur les températures de cristallisation
- sur le taux de greffage et/ou la taille des chaînes

Toute la difficulté est de faire varier chacun de ces paramètres indépendamment les uns des autres, afin d'en quantifier l'importance. Or, le greffage d'une molécule AM s'accompagne toujours de coupures de chaînes (cf. chapitre 3). Les polymères, dont le taux de greffage est important, ont souvent une masse molaire peu élevée.

Type de matériaux	Nom usuel utilisé dans le manuscrit de thèse	mélanges		M _w (kg/mol)	TG (AM) (ppm)	M _n (kg/mol)
		base	liant			
Couche de structure	CoP			250		
Liant commercial	PPg					
Base des mélanges	BASE1			186		38.1
	BASE2			295		43.7
Polypropylènes greffés (greffés purs)	<u>Homopolymères</u> : HP _g 1 à HP _g 4, HP _g A, HP _g B <u>Copolymères</u> : CoP _g 1, CoP _g 2					
Mélanges Liants modèles	LIANT1	BASE1	HP _g 1		100	
	LIANT2		HP _g 2		750	
	LIANT3		HP _g 3		420	
	LIANT4		HP _g 4		600	
	LIANT5		CoP _g 1		800	
	LIANT6		CoP _g 2		860	
	LIANT7	BASE2	HP _g 2		830	

Tableau 5.1 Caractéristiques des polymères étudiés lors de la thèse
 Pour des soucis de confidentialité, le détail des formulations ne peut être révélé.

Dans la suite, nous distinguerons les greffés purs composés uniquement de chaînes greffées et les liants modèles qui correspondent à des mélanges d'une base et d'un greffé pur :

1. les greffés purs sont définis par rapport à la nature du polymère (homopolymère ou copolymère).
2. les liants modèles sont définis par rapport au greffé pur et à la base utilisés (base 1 ou 2) ainsi qu'au taux global d'AM dans le mélange (TG).

5.1.2 Caractérisation des liants

5.1.2.1 Rhéologie

Compte tenu de leur masse molaire, le comportement des liants purs est newtonien, contrairement aux matrices et aux liants formulés (Fig.5.3 (A)): par exemple, à 220°C, le temps de relaxation moyen, lorsqu'il est mesurable (méthode Cole-Cole), est inférieur à 0,005 s pour les liants purs alors que pour les bases, il est de 0,08 – 0,5 s.

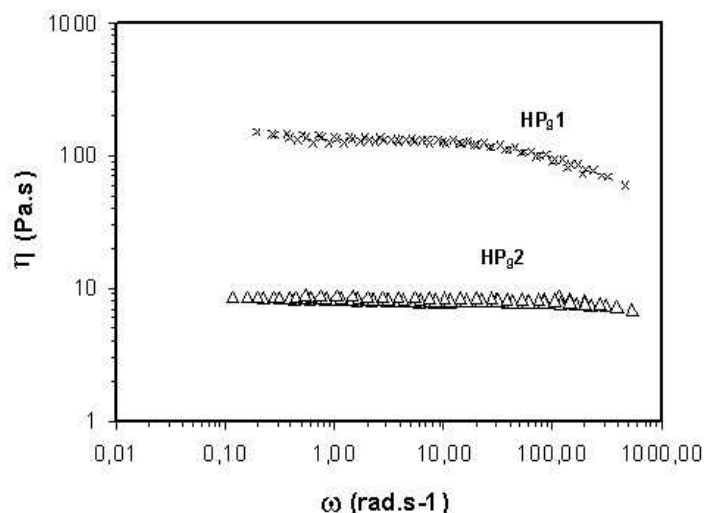


Fig.5.3 (A) Courbes maîtresses à 220°C de deux greffés purs :
HP_g1 (masse molaire élevée) et HP_g2 (masse molaire faible)

Les mélanges (Liant 1-7, PP_g) se comportent comme leur base correspondante (Fig.5.3 (B)), même si leur temps de relaxation moyen et leur viscosité sont plus faibles:

- Cas liant 2 : $\tau_{\text{base1}} = 0,08 \text{ s}$, $\tau_{\text{Liant2}} = 0,06 \text{ s}$
- Cas liant 7 : $\tau_{\text{base2}} = 0,5 \text{ s}$, $\tau_{\text{Liant2}} = 0,2 \text{ s}$

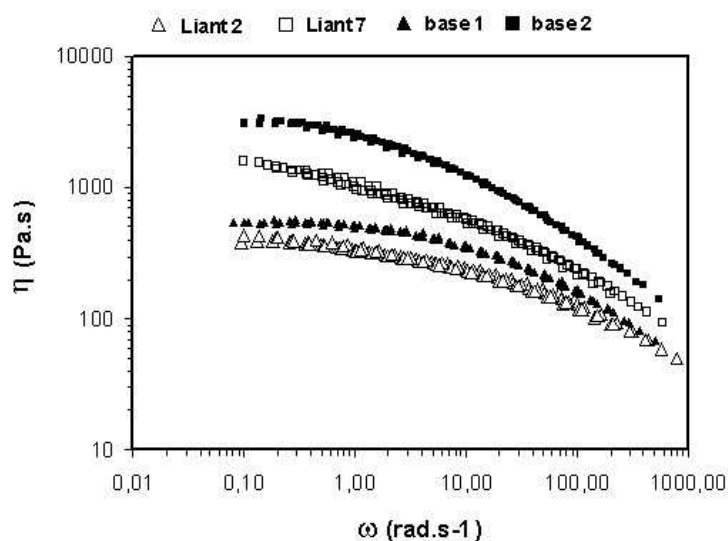


Fig.5.3 (B) Courbes maîtresses à 220°C de deux liants et leurs bases correspondantes

La différence majeure entre les liants et leurs bases est la contribution plus importante dans le spectre des temps de relaxation des faibles temps de relaxation, associés aux courtes chaînes greffées AM (voir Annexe A.2.3). Ces temps « courts » correspondent aux temps de relaxation moyens, déterminés par la méthode Cole-Cole, des greffés purs qui composent le mélange (base+ %greffé pur).

5.1.2.2 Cristallisation

Pour étudier l'influence de la température de cristallisation, nous avons comparé trois liants dont les masses molaires et le taux global d'AM sont identiques :

- Liant 2 : le greffé pur est un homopolymère (HP_{g2}),
- Liant 5 : le greffé pur est un copolymère statistique (CoP_{g1})
- Liant 6 : le greffé pur est un copolymère statistique dont le taux d'éthylène est plus important (CoP_{g2}).

Les figures 5.4 et 5.5 présentent l'évolution du paramètre $\ln(\chi(T))$ (loi d'Ozawa, Annexe A.3) en fonction de la température pour les différents liants et les greffés associés. Les résultats principaux sont :

- L'ajout de greffés purs modifie très peu les températures de cristallisation des liants modèles. Celles-ci sont identiques aux températures de cristallisation des bases correspondantes (< à 2°C (Fig.5.5)) alors que la différence entre les homopolymères et copolymères greffés purs est de 8°C (Fig.5.4).
- La germination des liants modèles est de type sporadique (sauf liant 7) alors que la germination est instantanée dans le cas des matrices ou de certains greffés purs. Cette différence de germination explique les écarts observés à basses températures (Fig.5.5), car les lois de cristallisation ont une forme différente (voir chapitre 2).
- Les cinétiques de cristallisation des liants sont proches (différence < 2°C), quel que soit le greffé ajouté (copolymère (Liant 5-6) ou homopolymère (2)) (Fig.5.5).

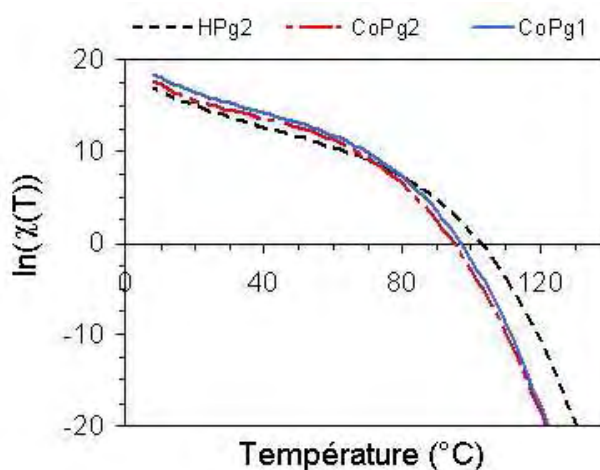


Fig.5.4 Evolution de $\ln(\chi(T))$ en fonction de la température. Cas des greffés purs : HP_{g2}, CoP_{g1} et CoP_{g2}

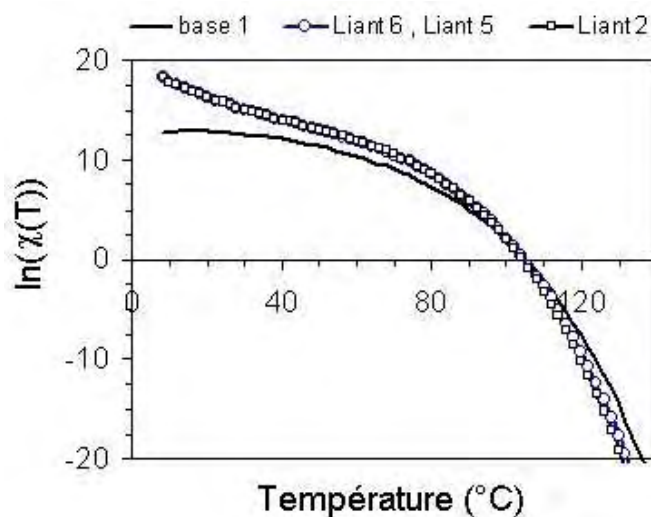


Fig.5.5 Evolution de $\ln(\chi(T))$ en fonction de la température
Cas des liants : Liant 2, 5 et 6

L'idée de faire varier la température de cristallisation d'une formulation n'est donc pas évidente à mettre en pratique.

5.2 Effet de la mobilité des chaînes et de la cristallisation

5.2.1 Essais d'extrusion couchage

Afin de caractériser l'impact des propriétés des liants modèles sur l'adhésion, nous avons réalisé 4 essais d'extrusion couchage pour chaque liant (voir Annexe A.1) :

- 5 m/min, température de consigne T_{CR1} (70°C (+ couche PS), 90°C),
- 25 m/min, température de consigne T_{CR1} (70°C (+ couche PS), 90°C).

Dans le cas du liant commercial, ces essais correspondent à des conditions favorables (25 m/min, $F_p > 1N$) et défavorables pour l'adhésion (5 m/min, $F_p < 1N$).

5.2.2 Impact de la rhéologie sur l'adhésion

5.2.2.1 Relaxation des chaînes en fonction de la masse molaire

L'objet de ce paragraphe est l'étude de la mobilité des chaînes greffées au cours du refroidissement et de son impact probable sur les cinétiques de réactions à l'interface. Malheureusement, l'étude des

liants composés de greffés purs, de différentes masses molaires, n'a rien donné. En effet, soit les temps de relaxation des chaînes greffées sont non mesurables ou trop faibles (< 4 ms), soit nous n'avons pas réussi à obtenir des formulations avec un taux de greffage global équivalent (cas des liants 2 et 3, tableau 5.1).

Question : Aurait on pu observer les effets de la mobilité moléculaire sur l'adhésion compte tenu du choix des paramètres du procédé ou des contraintes liées au greffage des molécules d'anhydride maléique ? Pour répondre à cette question, malgré le manque de résultats, on va raisonner à partir de valeurs arbitraires de temps de relaxation.

Sur la figure 5.6, nous avons représenté l'histoire thermique de l'interface pour les 4 conditions de procédé investiguées, que nous comparons à ces valeurs arbitraires de temps de relaxation ($T_{ref} = 220^\circ\text{C}$). Ces temps correspondent à des greffés « fictifs » de masses molaires différentes. D'après cette figure, les temps de relaxation ne sont plus compatibles avec les temps du procédé lorsque les temps de relaxation sont supérieurs à 0,03 s (points « procédé » en dessous de la courbe d'évolution des temps de relaxation). D'après le chapitre 4 (paragraphe 4.3.3.3), cette situation est défavorable pour l'adhésion.

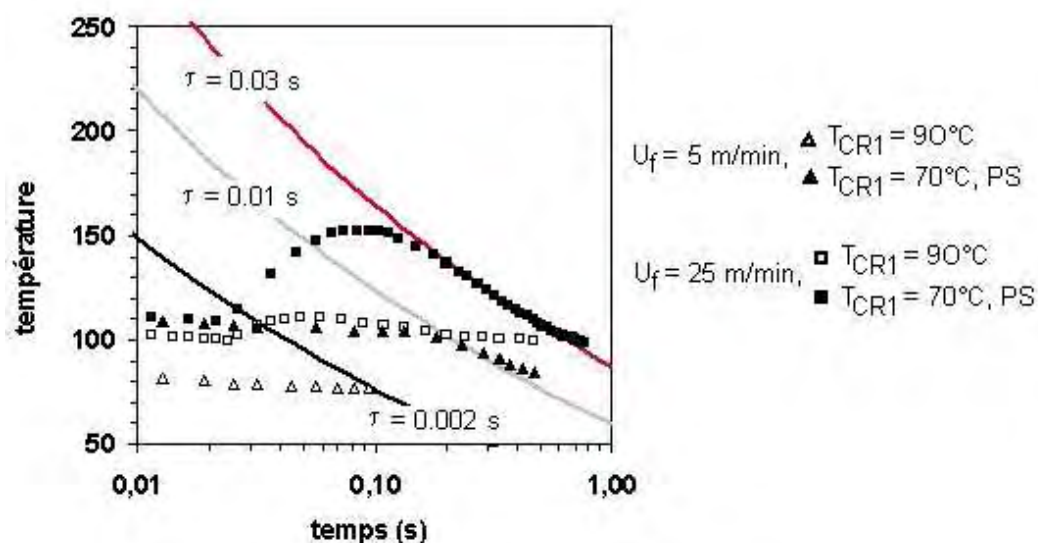


Fig.5.6 Evolution de la température à l'interface au cours des essais d'extrusion avant le début de cristallisation (symboles) et des temps de relaxation des chaînes greffées (traits pleins) en fonction du temps « procédé ». Les temps indiqués sont des temps de relaxation « fictifs » à 220°C

Or, il est difficile de synthétiser de tels greffés, car ces temps de relaxation « arbitraires » correspondent à des masses molaires déjà élevées. Par comparaison, tous les greffés étudiés ont des temps de relaxation très proches, inférieur à 0,005 s, compte tenu des masses molaires faibles.

Conclusion : En se basant sur cette hypothèse, le choix des greffés utilisés n'est pas assez discriminant pour estimer l'influence de ce paramètre, la différence entre les temps de relaxation n'étant pas suffisante pour dégager une tendance. En effet, selon les conditions de procédé, ils sont tous compatibles ou tous incompatibles (cas de certains essais réalisés à 5 m/min) avec les temps du procédé.

5.2.2.2 Relaxation des chaînes greffées au sein d'une matrice polymère

Nous avons aussi cherché à savoir si les matrices, selon leur masse molaire, jouaient un rôle sur la cinétique de réaction à l'interface. En effet, la présence de longues chaînes devrait entraver les mouvements moléculaires, et donc diminuer la mobilité des chaînes greffées à l'interface et les processus de diffusion. Or la mobilité moléculaire à l'interface peut jouer un rôle sur le nombre de liaisons créées (voir chapitre 4). Le but est donc de savoir si les longues chaînes entravent la mobilité des chaînes greffées et sont défavorables à l'adhésion.

Pour répondre à cette question, nous avons comparé 2 liants avec un taux d'AM équivalent. Nous avons utilisé le même greffé (HP_g2) en faisant varier la matrice :

- liant 2: base 1, $M_w = 186$ kg/mol, TG (AM) = 750 ppm
- liant 7: base 2, $M_w = 295$ kg/mol, TG (AM) = 830 ppm

Il s'avère que l'effet sur l'adhésion est inattendu. Pour une condition de procédé donnée, la force de pelage augmente avec la masse molaire de la matrice (Fig.5.7) et l'augmentation de l'énergie de pelage n'est pas liée à la densité de liaisons :

- à 5 m/min, $\Sigma = 0,06$ (base 1) et $0,07$ ch/nm² (base 2)
- à 25 m/min, $\Sigma = 0,10$ ch/nm² (base 1 et 2)

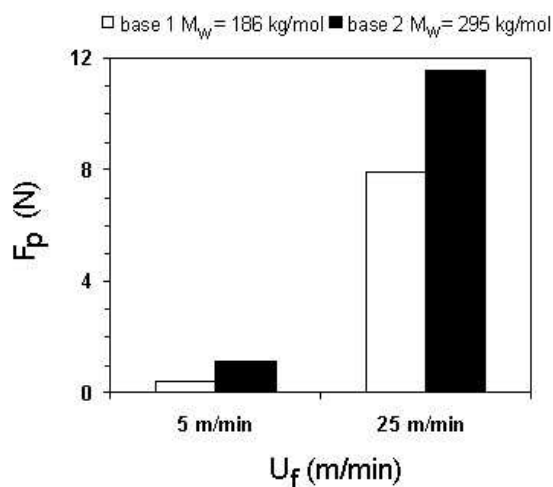


Fig.5.7 Evolution de la force de pelage en fonction de la masse molaire de la matrice (base 1 et 2).

Deux conditions de procédé : 5 et 25 m/min, $T_{CR1} = 70^\circ\text{C}$ (+PS)

La présence de longues chaînes ne semble pas avoir un impact sur la densité de liaisons dont la valeur est identique dans les deux cas. Plusieurs explications sont possibles :

1. soit la mobilité moléculaire joue un rôle mineur dans les cinétiques de formation de liaisons à l'interface,
 2. soit les chaînes greffées ne sont pas suffisamment longues pour interagir avec la matrice.
- L'impact de la gêne stérique, qui diminue la mobilité moléculaire, ne peut donc être observé.

L'amélioration de l'énergie de pelage avec la masse molaire du liant peut être attribué à des phénomènes de dissipation variables selon les liants. Néanmoins, nous n'avons pas caractérisé les propriétés mécaniques de l'interface pour répondre à cette question.

5.2.3 Effet de la cinétique de cristallisation

Sans modifier le taux global d'AM (~800 ppm), nous avons étudié trois liants composés de greffés homopolymères ou copolymères :

- Liant 2 : greffé homopolymère HP_g2,
- Liant 5 : greffé copolymère CoP_g1,
- Liant 6 : greffé copolymère CoP_g2.

Il s'avère que les cinétiques de cristallisation des liants sont très proches (Fig.5.5) malgré l'ajout d'un taux important de greffés purs, dont les températures de cristallisation sont différentes (Fig.5.4): $T_c(\text{HP}_g) - T_c(\text{CoP}_g) \approx 8^\circ\text{C}$. Ceci peut s'expliquer par des phénomènes de co-cristallisation ou de cristallisation simultanée des deux composants. Par conséquent, les 3 liants sont apparemment identiques : même taux global d'AM et même température de cristallisation.

Ceci explique pourquoi les densités de liaisons et les énergies de pelage mesurées sont très proches (Fig.5.8), malgré quelques différences. Par exemple, les énergies de pelage sont sensiblement plus faibles dans le cas du liant 5.

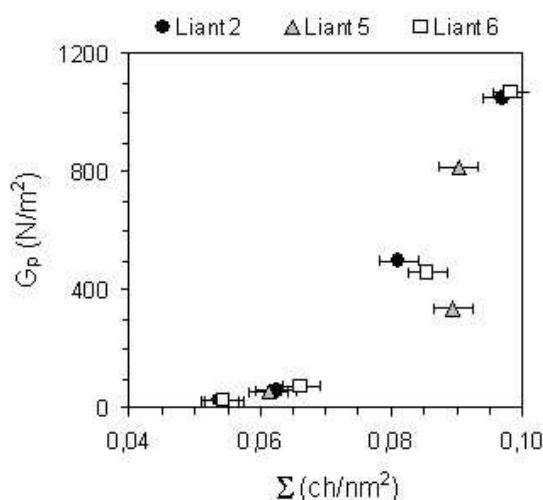


Fig.5.8 Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la densité de liaisons pour les 3 liants (densité de liaisons corrigée (voir chapitre 3)).

5.2.4 Conclusion

Tester indépendamment l'impact de certaines propriétés telles que la température de cristallisation, la mobilité moléculaire ou le taux de greffage s'est avéré plus difficile que prévu. Cette difficulté tient surtout à la méthode de greffage qui provoque des coupures de chaînes et rend difficile le contrôle de la masse molaire.

5.3 Effet du taux de greffage

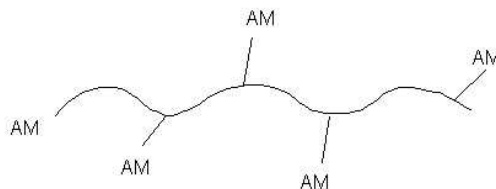
5.3.1 Influence du nombre d'AM par chaînes

Deux liants modèles ont été étudiés afin de savoir si pour un taux égal d'AM (TG) dans le mélange, il est préférable d'avoir beaucoup d'AM greffé sur les chaînes polymères, et donc peu de chaînes très greffées dans le mélange que le contraire:

- Liant 2 (Fig.5.9 (A)): TG (AM) = 700 ppm (beaucoup de HP_g2 (≈ 1 AM/chaîne)),
- Liant 4 (Fig.5.9 (B)): TG (AM) = 630 ppm (peu de HP_g4 (plusieurs AM/chaîne)).



(A) Cas du Liant 2 : très peu de molécules AM sont greffées sur la chaîne (HP_g2)



(B) Cas du liant 4 : de nombreux greffons AM ou poly(AM) sont présents sur la chaîne (HP_g4)

Fig.5.9 Représentation schématique d'une chaîne greffée AM

Le résultat de ces essais est significatif. Le nombre de liaisons et l'énergie de pelage sont plus faibles lorsque le nombre d'AM greffées sur les chaînes polymères augmente (liant 4 par rapport au liant 2), pour des conditions équivalentes de procédé (Fig.5.10 (B)). Il faut mieux avoir beaucoup de chaînes peu greffées que peu de chaînes très greffées.

Ainsi, le taux global d'AM n'est pas une condition suffisante pour expliquer l'adhésion dans les structures multicouches. Par contre, la concentration en chaînes greffées semble être un critère plus pertinent, comme le montrera le paragraphe suivant.

Remarque :

Lors des dissolutions du film polymère pour quantifier la densité de liaisons par XPS, nous avons montré qu'une réaction secondaire avait lieu lors de la diffusion du xylène jusqu'à l'interface polymère/aluminium (chapitre 3). De plus, cette réaction est favorisée par la mobilité moléculaire, donc par les faibles masses (voir chapitre 3.5.2). Il est donc nécessaire de corriger la densité de liaisons mesurée pour remonter à la densité de liaisons réelle à l'interface, d'autant plus que les chaînes greffées sont très courtes dans le cas du liant 4. Ceci explique pourquoi, les valeurs de Σ de ce liant sont anormalement élevées, avant correction, par rapport à l'énergie de pelage (Fig.5.10 (A)).

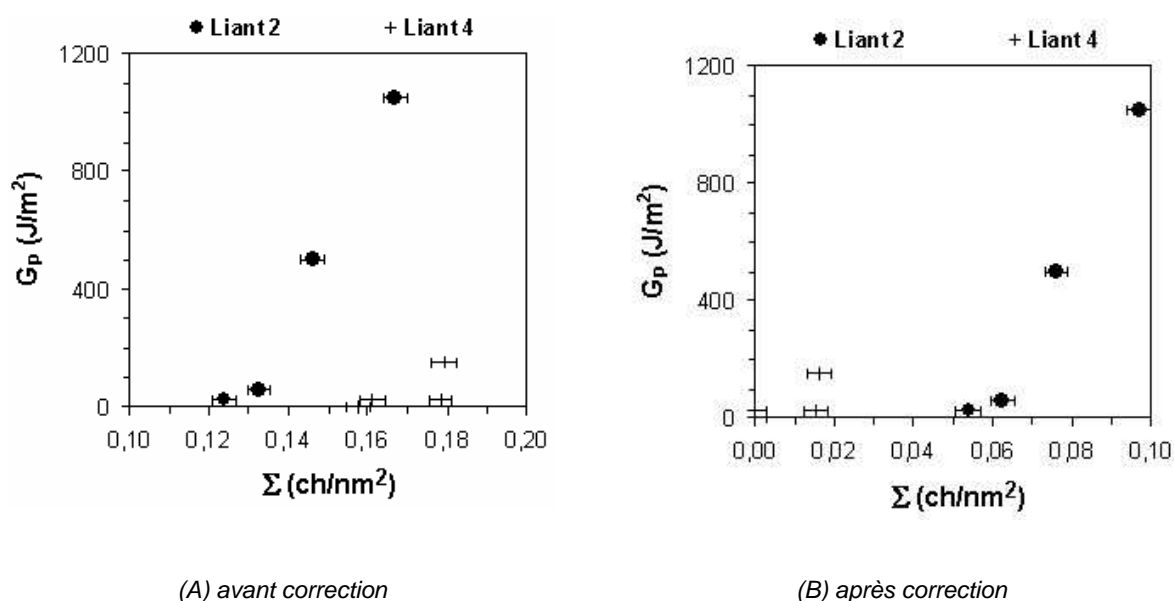


Fig.5.10 Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la densité de liaisons créées à l'interface pour les liants 2 et 4 (densité de liaisons avant et après correction (voir chapitre 3))

5.3.2 Influence du taux global d'anhydride maléique (ppm)

Nous avons reporté sur les figures 5.11 et 5.12 le nombre de liaisons créées à l'interface (Σ) et l'énergie de pelage mesurée. Le nuage de points représente l'ensemble des essais sur les liants modèles et le liant commercial.

A première vue, une tendance très nette se dégage : pour des conditions de procédé équivalente, le nombre de liaisons créées ne dépend pas seulement du taux global d'AM, mais aussi du nombre de chaînes greffées dans les formulations. Ainsi, l'énergie de pelage est toujours très faible si les formulations ont un taux global d'AM inférieur à 400 ppm. Cependant, cette condition n'est pas suffisante, car des problèmes d'adhésion apparaissent si des liants, avec des chaînes très greffées mais peu nombreuses (cas du liant 4), sont utilisés.

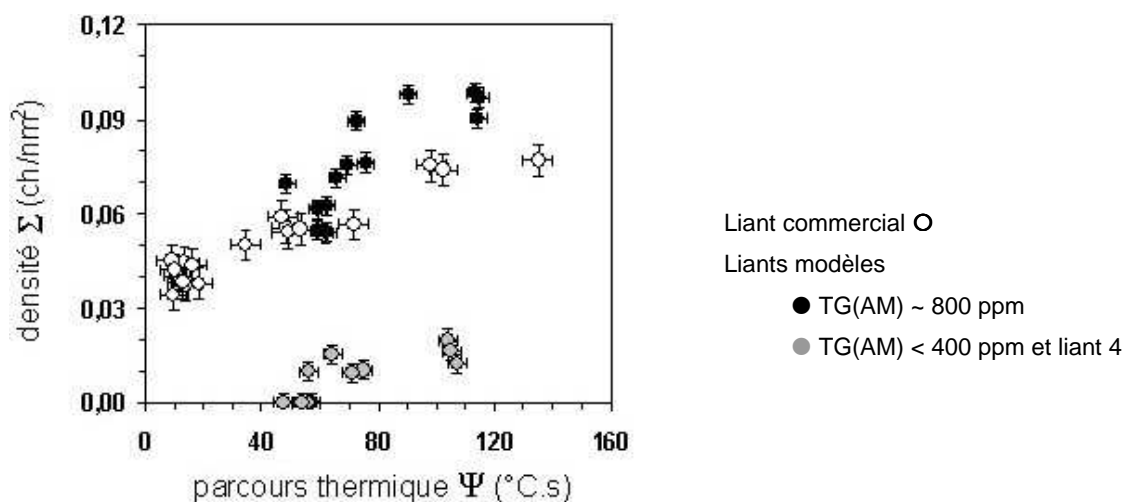


Fig.5.11 Evolution de la densité de liaisons en fonction du parcours thermique pour l'ensemble des liants modèles et le liant commercial. La densité de liaisons est corrigée en utilisant la méthode décrite au paragraphe 3.5.3.2.

Les liants modèles sont classés en deux catégories en fonction du taux global d'AM (TG(AM)):

- 1- liants peu greffés (TG<400 ppm) et liant 4
- 2- liants greffés (TG ~ 800 ppm)

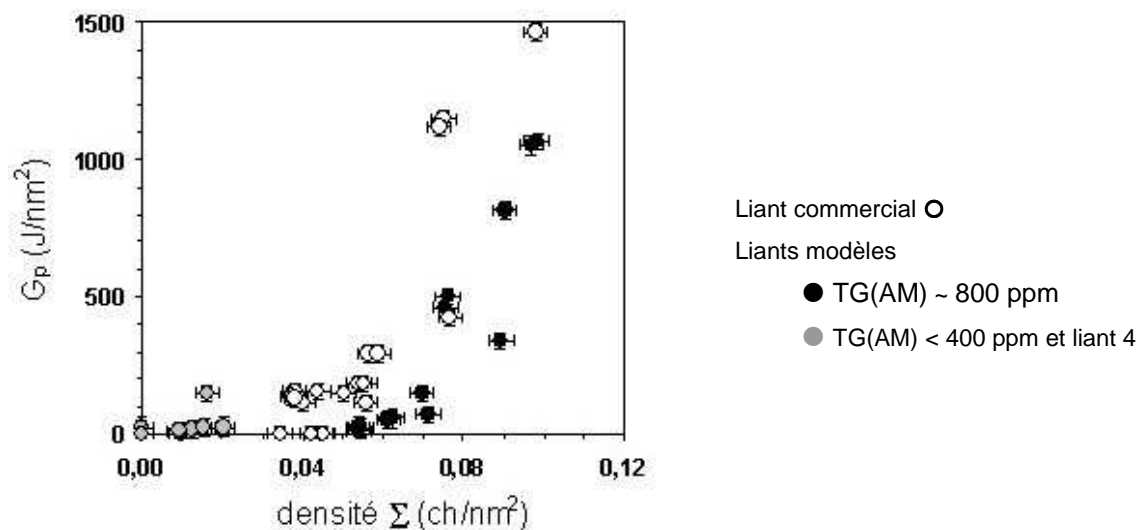


Fig.5.12 Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la densité de liaisons créées à l'interface pour l'ensemble des liants modèles et le liant commercial.

La densité de liaisons est corrigée en utilisant la méthode décrite au paragraphe 3.5.3.2.

Les liants modèles sont classés en deux catégories en fonction du taux global d'AM :

- 1- liants peu greffés (TG<400 ppm) et liant 4
- 2- liants greffés (TG ~ 800 ppm).

Ces résultats confirment des résultats préliminaires obtenus à partir de polypropylènes greffés purs. Prenons l'exemple de deux greffés purs testés en extrusion couchage: HP_gA et HP_gB. Ces deux homopolymères diffèrent par leur masse molaire et le taux global d'AM mais possèdent une température de cristallisation équivalente :

- HP_gA : TG = 2000 ppm
- HP_gB : TG = 4100 ppm

Pour des conditions opératoires identiques, la densité de liaisons mesurée dépend du taux global d'AM greffé. Ainsi, les liaisons à l'interface sont nombreuses si le taux global d'AM est élevé (Fig.5.13 (A)) : à 25 m/min, $\Sigma(\text{HP}_g\text{B}) \approx 2 \times \Sigma(\text{HP}_g\text{A})$. De plus, à « propriétés mécaniques équivalentes », la force de pelage est liée au nombre de liaisons créées à l'interface (Figs.5.13 (A) et (B)).

Ces résultats, loin d'être évidents au départ, soulignent l'importance d'augmenter la probabilité de réaction:

- en multipliant le nombre de sites de réaction (concentration plus élevée en chaînes greffées près de l'interface),
- en favorisant la mobilité moléculaire près de l'interface (température élevée), mais ce point n'a pas été démontré (voir paragraphe précédent).

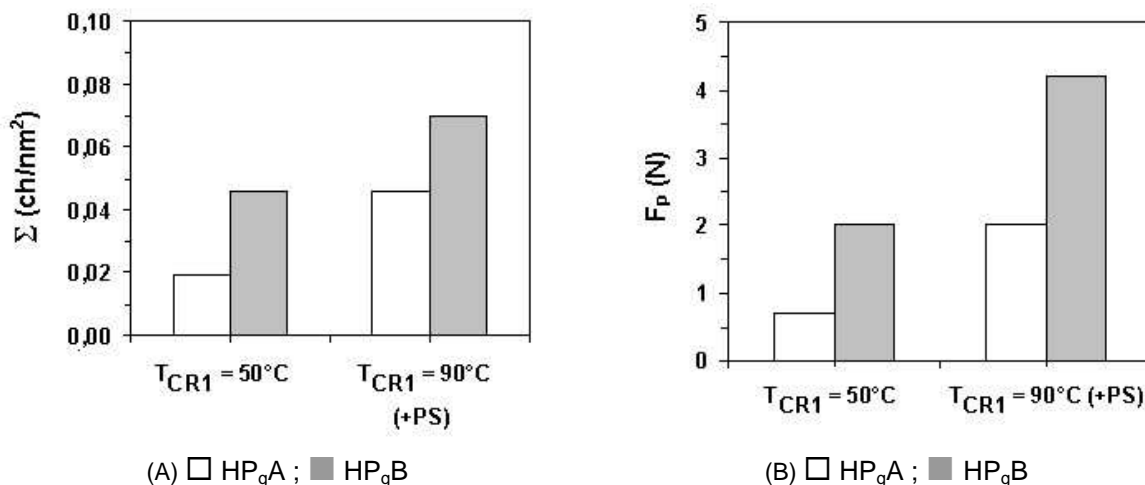


Fig.5.13 Evolution de la densité de chaînes Σ (corrigée)
et de la force de pelage F_p pour les deux liants HP_gA et HP_gB.
Deux conditions de procédé : $T_{CR1} = 50^\circ\text{C}$ et $T_{CR1} = 90^\circ\text{C}$ (+PS) à 25 m/min

5.4 Conclusion

Plusieurs formulations ont été testées en extrusion couchage afin d'étudier séparément l'impact de certaines propriétés des polymères sur l'adhésion. Malheureusement, il s'est avéré très difficile de

changer indépendamment des paramètres tels que la température de cristallisation, la mobilité des chaînes greffées, le taux global d'AM ou le nombre d'AM par chaînes. Par exemple, nous n'avons pas réussi à étudier et révéler les effets de la mobilité des chaînes et de la température de cristallisation, car les propriétés des liants étaient trop proches.

Le seul résultat probant concerne l'influence du nombre réel de chaînes greffées par rapport au taux global d'AM des liants. Ce résultat semble d'ordre 1 par rapport aux autres propriétés. Ainsi, il est important d'augmenter le nombre de sites de réaction en multipliant la concentration en chaînes greffées dans les liants. Plus cette concentration sera importante, plus la densité de liaisons sera élevée.

Par contre, les conséquences sur l'adhésion sont moins évidentes car des phénomènes dissipatifs ont lieu lors du test de pelage (voir chapitre 3). Le niveau de dissipation dépendra des propriétés mécaniques liées à la microstructure des films polypropylènes ainsi que de la capacité des liaisons à transmettre l'énergie au-delà de l'interface.

Conclusion

Conclusion

Nous avons mis au point un modèle expliquant de façon quantitative l'influence sur l'adhésion des paramètres du procédé et des paramètres intrinsèques des matériaux, comme la température de cristallisation, la masse molaire des liants ou le taux de greffage. Il permet de simuler le refroidissement lors des deux étapes constitutives du procédé d'extrusion couchage : l'étape d'étirage du film dans l'air et l'étape de couchage du film sur la feuille d'aluminium.

Ce modèle donne en particulier, comme le montre le chapitre 4, une lisibilité à des phénomènes qu'il est difficile d'expliquer autrement. Par exemple, ce modèle nous a permis de comprendre :

- pourquoi l'adhésion est meilleure pour certaines conditions comme des vitesses et des températures élevées.
- ou pourquoi l'adhésion chute, dans des cas particuliers, lorsqu'on chauffe le deuxième rouleau de refroidissement.

Ces résultats non intuitifs montrent toute la sensibilité de l'adhésion aux conditions de procédé. Le modèle a donc mis en exergue l'influence du passé thermomécanique sur :

- d'une part, les cinétiques de réaction chimique à l'interface qui vont gouverner l'adhésion entre le polymère et le substrat en aluminium,
- d'autre part, la structure du film qui va gouverner les propriétés mécaniques du film.

C'est la combinaison de ces deux phénomènes qui explique l'adhérence mesurée lors du test de pelage, test qui est très utilisé par les industriels.

En conclusion, ce modèle, validé par de nombreuses expériences, peut devenir un outil efficace :

- pour le transformateur qui souhaite régler les conditions d'étirage, les températures de rouleaux successifs et les vitesses de ligne pour obtenir une adhésion optimale au meilleur coût énergétique.
- pour comprendre l'efficacité d'un liant en conditions d'extrusion, connaissant la rhéologie, la cinétique de cristallisation et le niveau de greffage.

Perspectives :

Quelques questions restent en suspens ou seraient intéressantes à investiguer :

- Premièrement, la relation entre la mobilité des chaînes, qui est influencée par l'histoire thermomécanique (étirage et refroidissement), et les mécanismes locaux de greffage du polymère sur la surface métallique n'a pas pu être démontrée. Nous n'avons utilisé qu'un concept de temps de relaxation « moyen ». Il convient d'aller plus loin en étudiant réellement la mobilité moléculaire avec des greffés de masses très différentes.

- Deuxièmement, une étude plus en amont des mécanismes de cristallisation, en situation d'étirage suivie d'une trempe, serait aussi intéressante. Il est évident, en effet, que les propriétés optiques et mécaniques du revêtement, qui n'ont pas été abordées dans cette thèse, ont une importance tout aussi cruciale que les propriétés d'adhérence. L'idée serait de développer un code de calcul capable de tenir compte de l'écoulement sur la cristallisation tout en s'affranchissant du nombre très important d'expériences (surtout si on étudie la cristallisation induite par l'écoulement). L'objectif, à terme, serait de prédire la distribution des tailles de sphérolites (propriétés optiques) ou les propriétés mécaniques.

Annexes

Annexes

A.1 Conditions de procédé.....	199
A.2 Propriétés des polymères.....	201
A.2.1 Propriétés intrinsèque des matériaux	201
A.2.2 Propriétés rhéologiques des matériaux	202
A.2.3 Distribution des temps de relaxation.....	203
A3. Loi de cristallisation	204
A.3.1 Loi de cristallisation en conditions statiques.....	204
A.3.2 Effet de l'étirage dans l'air	205
Références Bibliographiques.....	206

A.1 Conditions de procédé

Afin de tester l'impact des propriétés des matériaux et du procédé sur l'adhésion, nous avons utilisés divers polymères (cf. Tableau A.1) et fait varier les paramètres procédés telles que la température d'extrusion, la vitesse d'extrusion U_0 , la vitesse de ligne U_f et les températures des divers rouleaux de refroidissement. Le tableau A.2 récapitule l'ensemble de ces essais.

Type de matériaux	Nom usuel utilisé dans le manuscrit de thèse	mélanges		M_w (kg/mol)	TG (ppm)	M_n (kg/mol)
		base	liant			
Couche de structure	CoP			250		
Liant commercial	PPg					
Base des mélanges	BASE1			186		38.1
	BASE2			295		43.7
Polypropylènes greffés (liants purs)	<u>Homopolymères</u> : HP _g 1 à HP _g 4, HP _g A, HP _g B <u>Copolymères</u> : CoP _g 1, CoP _g 2					
Mélanges Liant modèles	LIANT1	BASE1	HP _g 1			
	LIANT2		HP _g 2			
	LIANT3		HP _g 3			
	LIANT4		HP _g 4			
	LIANT5		CoP _g 1			
	LIANT6		CoP _g 2			
	LIANT7	BASE2	HP _g 2			

Tableau A.1 Caractéristiques des polymères étudiés lors de la thèse

Quelques définitions :

$$\text{Taux d'étirage } D_r = \frac{U_f}{U_0} ; \text{Taux d'élongation } \dot{\alpha} = \frac{U_f - U_0}{X} \text{ (X=6 cm)}$$

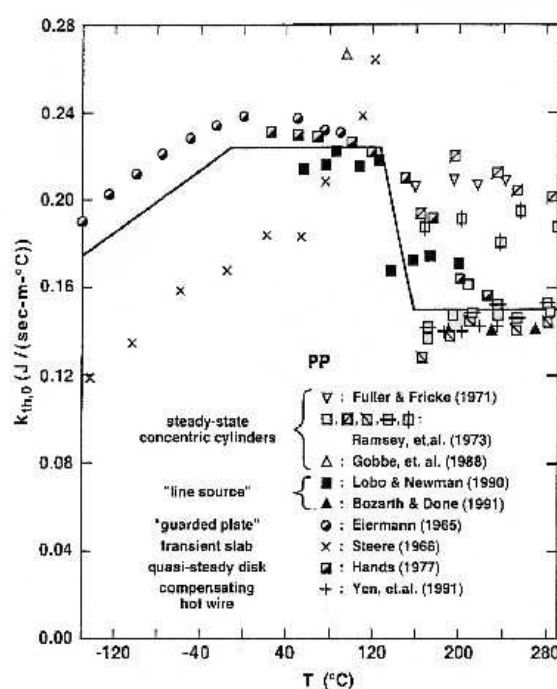
essai n°	liant	entrefer (mm)	e _p PS (µm)	T _{CR1} consigne (°C)	T _{melt} (°C)	T _{NR} (°C)	T _{CR1} (°C)	T _{CR2} (°C)	T _{CR3} (°C)	L _f (cm)	U ₀ (m/s)	U _t (m/s)	Dr	taux d'élongation (s-1)
1	PP _g	300	0	10	282	90	51			19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
2	PP _g	300	0	90	281	97	101			19,6	0,102	0,417	4,1	5,2
3	PP _g	600	0	10	284	95	55			19,2	0,050	0,417	8,4	6,1
4	PP _g	600	0	90	282	97	101			19,4	0,050	0,417	8,3	6,1
5	PP _g	900	0	90	282	97	100			19,2	0,033	0,417	12,5	6,4
6	PP _g	900	0	10	283	97	60			19,2	0,033	0,417	12,5	6,4
7	PP _g	300	0	10	282	88	50			19,9	0,103	0,417	4,0	5,2
8	CoP _g A	300	0	10	282	95	52			19,8	0,103	0,417	4,1	5,2
9	HP _g A	300	0	10	282	92	50			19,6	0,102	0,417	4,1	5,2
10	HP _g B	300	0	10	280	97	50			19,7	0,102	0,417	4,1	5,2
11	PP _g	300	80	70	283	108	94			19,8	0,103	0,417	4,1	5,2
12	CoP _g A	300	80	70	293	105	93			19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
13	HP _g A	300	80	70	292	108	95			19,6	0,102	0,417	4,1	5,2
14	HP _g B	300	80	70	287	104	94			20,0	0,104	0,417	4,0	5,2
244	PP _g	300	0	10	282	94	56	20	24	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
245	PP _g	300	0	10	282	88	70	26	34	19,5	0,162	0,667	4,1	8,4
246	PP _g	300	0	10	266	61	23	14	16	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
247	PP _g	300	0	90	267	77	92	16	17	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
248	PP _g	300	0	90	281	97	100	25	56	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
249	PP _g	300	0	90	294	90	105	21	80	19,5	0,162	0,667	4,1	8,4
251	PP _g	300	80	70	295	104	94	22	68	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
252	PP _g	300	80	70	291	103	75	15	30	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
253	PP _g	300	80	90	292	110	103	18	37	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
254	PP _g	300	80	90	292	111	120	22	88	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
255	PP _g	300	0	10	232	48	16	14	14	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
256	PP _g	300	0	10	256	86	51	18	22	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
257	PP _g	300	0	90	232	69	91	15	17	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
258	PP _g	300	0	90	257	87	99	21	65	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
274	Liant 1	300	80	70	282	101	73	15	15	19,8	0,021	0,083	4,1	1,0
275	Liant 1	300	80	70	293	101	90	29	29	20,1	0,104	0,417	4,0	5,2
276	Liant 2	300	80	70	282	102	73	16	16	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
277	Liant 2	300	80	70	293	102	91	28	28	20,1	0,104	0,417	4,0	5,2
278	Liant 3	300	80	70	282	104	73	16	16	19,6	0,020	0,083	4,1	1,0
279	Liant 3	300	80	70	292	102	92	27	27	20,1	0,104	0,417	4,0	5,2
281	Liant 4	300	80	70	282	100	73	25	17	19,8	0,021	0,083	4,1	1,0
282	Liant 4	300	80	70	292	102	91	27	27	20,2	0,105	0,417	4,0	5,2
283	Liant 5	300	80	70	281	99	73	17	17	19,8	0,021	0,083	4,1	1,0
284	Liant 5	300	80	70	292	105	91	27	27	19,8	0,103	0,417	4,1	5,2
285	Liant 6	300	80	70	281	106	73	16	16	19,8	0,021	0,083	4,1	1,0
286	Liant 6	300	80	70	293	105	91	26	26	20,3	0,105	0,417	4,0	5,2
287	Liant 7	300	80	70	281	108	73	16	16	19,5	0,020	0,083	4,1	1,1
288	Liant 7	300	80	70	293	105	91	27	27	20,0	0,104	0,417	4,0	5,2
292	Liant 3	300	0	90	265	82	90	16	16	18,4	0,019	0,083	4,4	1,1
293	Liant 3	300	0	90	281	95	99	25	25	19,6	0,102	0,417	4,1	5,2
295	Liant 1	300	0	90	266	81	88	18	18	18,2	0,019	0,083	4,4	1,1
296	Liant 1	300	0	90	280	92	98	22	22	19,4	0,101	0,417	4,1	5,3
297	Liant 2	300	0	90	265	84	90	16	16	18,6	0,019	0,083	4,3	1,1
298	Liant 2	300	0	90	280	95	97	24	24	19,6	0,102	0,417	4,1	5,2
299	Liant 4	300	0	90	263	89	89	17	17	18,7	0,019	0,083	4,3	1,1
300	Liant 4	300	0	90	279	97	97	22	22	19,4	0,101	0,417	4,1	5,3
301	Liant 5	300	0	90	265	89	89	22	22	18,7	0,019	0,083	4,3	1,1
302	Liant 5	300	0	90	279	95	97	23	23	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
303	Liant 6	300	0	90	266	87	89	18	18	18,6	0,019	0,083	4,3	1,1
304	Liant 6	300	0	90	282	90	97	25	25	19,5	0,101	0,417	4,1	5,3
310	PP _g	300	0	90	267	88	89	87	87	18,2	0,019	0,083	4,4	1,1
311	PP _g	300	0	90	283	91	97	90	90	19,3	0,100	0,417	4,2	5,3
312	PP _g	300	80	70	281	99	73	85	85	19,8	0,021	0,083	4,1	1,0
313	PP _g	300	80	70	291	103	92	87	87	20,0	0,104	0,417	4,0	5,2

essai n°	distance procédé (m)								F _{moy} (N)
	0,08	0,20	0,53	1,03	1,43	1,91	2,75	3,85	
1	90	51	--	--	--	--	--	--	0,7
2	96,8	101,3	--	--	--	--	--	--	1,6
3	95	54,6	--	--	--	--	--	--	0,9
4	96,8	100,6	--	--	--	--	--	--	2,0
5	96,5	100	--	--	--	--	--	--	2,5
6	97,3	60	--	--	--	--	--	--	1,0
7	87,5	50	--	--	--	--	--	--	0,7
8	95	51,5	--	--	--	--	--	--	0,3
9	92,2	49,6	--	--	--	--	--	--	0,7
10	96,6	49,5	--	--	--	--	--	--	2,0
11	108,4	94	--	--	--	--	--	--	8,4
12	105	93	--	--	--	--	--	--	2,4
13	108,4	94,58	--	--	--	--	--	--	2,6
14	103,8	94	--	--	--	--	--	--	4,4
244	69,3	59	36,5	25,3	26,1	25,5	25	25	1,0
245	87	80	52,1	38	38	41,2	40	40	1,1
246	24,5	24	14,7	16,8	20,8	24,1	25	24,6	0,0
247	93,2	90,6	19	18	20,8	21,2	21,5	22,8	0,0
248	106	101	74	58	60	59	56	52	1,4
249	116	109,4	102	99	100	96	91	84,4	2,2
251	136	110	93	76	73,5	69	65	59,5	8,6
252	79	76,4	54	31	31	30	28	27	0,8
253	104	102	70	37	34	30,5	28	26,6	3,2
254	157	134	120	104	103	99	100	93	impossible
255	18,5	17,5	14,4	15,2	17,5	18	18	18,5	0,0
256	70	54	31	22	26	25,6	26	25,5	0,9
257	92,3	90,1	20	17,5	19,9	20,5	21,3	22	0,0
258	104,2	100,5	75	61,8	63	60	58	53	1,1
274	80	75,5	38	24	23,5	24,6	24,5	24,6	0,0
275	121,7	104,3	78	48,7	51	49	46,6	44,4	0,2
276	79,5	75,3	40,5	25,5	24,4	26	25,9	26	0,4
277	127	107,8	82	49,5	52,3	50,9	49	46,7	7,9
278	79,3	76	41	25,3	24,2	25,2	25,3	25,4	0,0
279	128	105,5	81	54	52,5	50	48	45,2	0,1
281	79	74,5	41	25	23,3	24,5	23,8	23,6	0,2
282	124	104	79,6	51	51	48,8	46,9	44,6	1,1
283	80	77,5	44	25,5	23,4	23,8	23,3	23	0,4
284	129	105	77,8	53	51,2	49,3	46,6	44,2	6,1
285	80,6	77	44	25,5	25,1	26,1	25,4	25,2	0,5
286	128	104,8	79	49,7	51	48,4	47	44,6	8,0
287	78,5	76	44	24	22	22,1	21,6	21,7	1,1
288	119,3	101	75,7	44	49,6	48,4	45	43,3	impossible
292	90,7	90,5	22,8	22,6	24,7	27,2	26,8	26,2	0,1
293	102,8	101,7	85	62	62,4	60	57,1	52,3	0,1
295	89,9	89,7	26	22,3	24,4	26,7	26,5	25,8	0,0
296	103	101	88,2	66	64,4	60,6	56,6	52,4	0,0
297	90,6	90	24	21,5	24,2	26,6	26,2	25,2	0,0
298	104,4	99,6	88	65,5	65,3	61,9	57,3	53,9	3,7
299	90,5	89,6	23,6	20,3	20,6	21	21,4	21,7	0,0
300	101,1	99,7	87	65,9	62,5	61,1	57	50,7	0,2
301	91,4	90,2	22,5	21,2	23,4	25,1	25,4	25,2	0,1
302	102	99	87,5	64,2	63,5	62,2	58	52,7	2,5
303	91	90	24,7	21,8	24,4	28,3	28	27,4	0,2
304	100,7	96	84	62,6	61,3	58,7	55,2	49,3	3,4
310	89,9	89,2	87,8	66	53,5	46,2	36,5	31,4	0,5
311	100	99,6	99	94	95	89,4	81,6	74	1,8
312	82,3	81,5	82,5	67,8	59,7	48,7	41,2	36	1,5
313	125	108,3	94	91	90,6	86,9	81	74,6	5,2

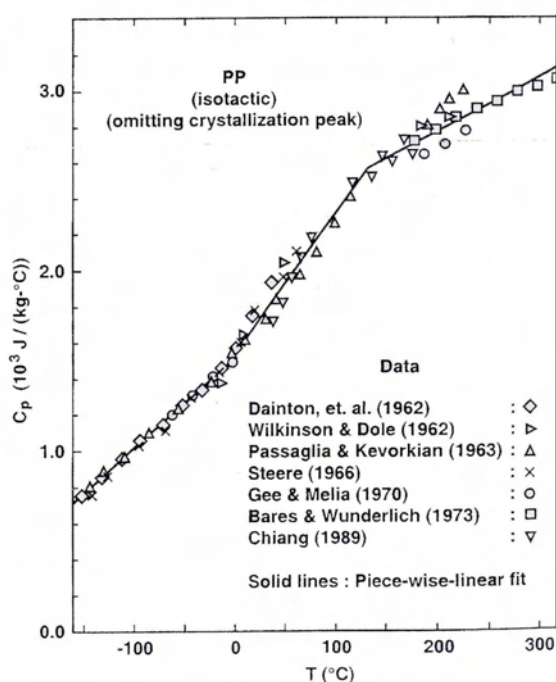
A.2 Propriétés des polymères

A.2.1 Propriétés intrinsèque des matériaux

Des propriétés des matériaux telles que la masse volumique, la capacité calorifique ou la conductivité thermique sont utilisés dans les modèles. Dans la gamme du procédé (20-290°C), ces propriétés sont supposées indépendantes de la température pour l'aluminium contrairement aux polypropylènes en raison de leur changement d'état au cours du refroidissement (fluide ou solide). Par exemple, les évolutions respectives de la conductivité thermique k_{pp} et $C_{p,pp}$ sont représentées en fonction de la température sur les figures A.1 (A) et (B). On s'aperçoit que les fortes variations (ruptures de pentes) correspondent à un changement d'état : liquide \leftrightarrow solide (120 - 80°C) ou transition vitreuse ($T_g = -20 - 0^\circ\text{C}$). Ceci est particulièrement vrai pour la conductivité thermique et la masse volumique, un peu moins pour la capacité calorifique.



(A) Evolution de la conductivité thermique k_{pp}
en fonction de la température
pour différents polypropylènes



(B) Evolution de la chaleur massique $C_{p,pp}$
en fonction de la température
pour différents polypropylènes

Fig. A.1 Evolution de k_p et C_p pour différents polypropylènes
en fonction de la température [1]

Néanmoins, en première approximation, nous allons décrire ces différentes grandeurs en fonction du taux de transformation du polymère qui caractérise le changement d'état liquide \leftrightarrow solide :

$$\rho_{pp} = \alpha \cdot \rho_s + (1 - \alpha) \cdot \rho_f \quad (\text{Eq. A.1})$$

$$k_{pp} = \alpha \cdot k_s + (1 - \alpha) \cdot k_f \quad (\text{Eq. A.2})$$

$$Cp_{pp} = \alpha \cdot Cp_s + (1 - \alpha) \cdot Cp_f \quad (\text{Eq. A.3})$$

Avec ρ_s , k_s , Cp_s pour les polymères cristallisés et ρ_f , k_f , Cp_f pour les polymères à l'état fondu. Tous ces paramètres ainsi que ceux de l'aluminium et du polystyrène sont récapitulés dans le tableau A.3.

		Polypropylene	Polystyrene	Aluminium
Densité ρ (kg/m ³)	fluide ρ_f	770	1030	2700
	solide ρ_c	900		
Capacité calorifique Cp (J/kg.K)	fluide Cp_f	3000	180	896
	solide Cp_c	1500		
Conductivité thermique (W.m.K)	fluide k_f	0.11	0.15	220
	solide k_c	0.2		

Tableau. A.3 Valeurs de la masse volumique, de la capacité calorifique et de la conductivité thermique pour le polypropylène et l'aluminium

A.2.2 Propriétés rhéologiques des matériaux

Dans le chapitre 2, nous avons décrit la caractérisation rhéologique des matériaux. Dans le modèle 1D, nous avons besoin de connaître la viscosité limite η_0 , sa variation en fonction de la température étant décrite par une loi d'Arrhénius.

$$\eta_0(T) = \eta_{0ref} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (\text{Eq.A.4})$$

$$\tau_{moy}(T) = \tau_{ref} \cdot \exp\left[\frac{E'_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (\text{Eq.A.5})$$

Avec E_a l'énergie d'activation (J.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (8,315 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T , température (K), τ_{ref} et η_{0ref} le temps de relaxation moyen et la viscosité limite à T_{ref} .

L'ensemble de ces résultats ainsi que les temps de relaxation τ_{moy} déterminés par la méthode Cole-Cole sont récapitulés dans le tableau A.4

	Liant pur	$M_w \cdot 10^3$ (g/mol)	$M_n \cdot 10^3$ (g/mol)	temps de relaxation			viscosité		
				τ (s) à 220°C	E'a/R	h	η_0 à 220°C	Ea/R	(E'a-Ea)/Ea *100
CoP		250		0,3	3700	0,43	6000	3700	0
PPg		~ 200		0,2	4700	0,51	1040	4790	2
BASE1		186	38.1	0,08	4520	0,45	720	4100	-10
BASE2		295	43.7	0,5	4350	0,43	3100	4330	0
HPg1		137	38.3	0,004	4590	0,39	140	4050	-13
HPg2		75.3	24.6	--	--	--	9	4400	--
HPg3		120	35	0,002	--	--	22	4710	--
HPg4		50.6	18.6	--	--	--	6	6600	--
CoPg1		75.1	24.9	--	--	--	11	4560	--
CoPg2		71.2	25.2	--	--	--	9	4560	--
HPgA		108	38.2	--	4029	0,37	110	4320	7
HPgB		78.5	29.0	--	--	--	30	4680	--
CoPgA		113	39.5	--	5152	0,47	160	4870	-6
LIANT1	HPg1			0,05	4580	0,48	600	4670	2
LIANT2	HPg2			0,06	5100	0,5	400	4670	-9
LIANT3	HPg3			0,06	5150	0,46	500	4950	-4
LIANT4	HPg4			0,17	3890	0,5	860	4010	3
LIANT5	CoPg1			0,08	4000	0,48	500	3870	-3
LIANT6	CoPg2			0,09	4800	0,5	550	4130	-16
LIANT7	HPg2			0,2	4620	0,46	1300	4420	-5

Tableau. A.4 Tableau récapitulatif des temps de relaxation moyen τ_{moy} , des viscosités limites η_0 et des énergies d'activation. La température de référence est 220°C.

A.2.3 Distribution des temps de relaxation

Nous avons aussi déterminé les spectres des temps de relaxation à $T_{ref}=220^\circ\text{C}$ pour les matériaux dont la viscosité était suffisamment importante ($>100 \text{ Pa.s}$ à 220°C). En dessous de cette valeur, les polymères sont considérés comme parfaitement newtonien. Les spectres sont obtenus à partir des données rhéologiques en résolvant les équations suivantes par une méthode de régularisation non linéaire:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{H_i (\omega \cdot \lambda_i)^2}{1 + (\omega \cdot \lambda_i)^2} \text{ et } G''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{H_i (\omega \cdot \lambda_i)}{1 + (\omega \cdot \lambda_i)^2} \quad (\text{Eq.A.6})$$

Avec N le nombre de temps de relaxation choisi λ_i (6 ou 7) et H_i la contribution au module.

En pratique, le choix d'un temps de relaxation par décade donne des résultats satisfaisants. Nous avons donc choisi entre 6 et 8 temps de relaxation selon les matériaux pour leur comportement rhéologique. Les spectres des temps de relaxation sont présentés Fig.A.2.

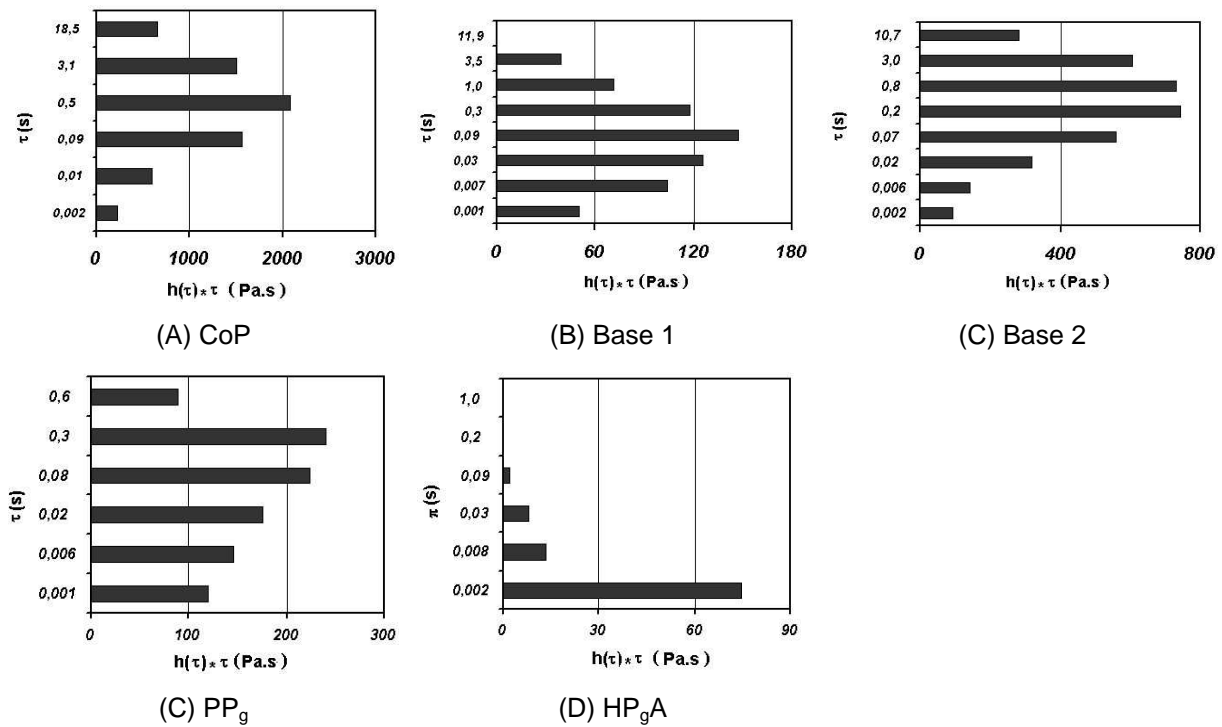


Fig. A.2 Spectres des temps de relaxation des divers matériaux

A3. Loi de cristallisation

A.3.1 Loi de cristallisation en conditions statiques

Le tableau ci-dessous (Tableau A.5) récapitule les coefficients de l'expression de $\ln(\chi(T))$ pour les divers matériaux dans le cas d'une germination instantanée ou sporadique afin de calculer l'évolution du taux de transformation en fonction de la température et de la vitesse de refroidissement (Eq.A.7 et Eq.A.8):

$$\ln(\chi(T)) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{Eq.A.7})$$

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{\chi(T)}{|\dot{T}|^n}\right) \quad (\text{Eq.A.8})$$

Avec $|\dot{T}|$ la vitesse de refroidissement et n le coefficient d'Avrami.

	n	$N'_0 \text{ (m}^{-3}\text{)}$	A	B	C	D	E
CoP	3	400×10^{10}	10,90667151	0,14052859	-0,00590855	0,00008064	-0,00000048
Base 1	3	1000×10^8	12,31283004	0,07672538	-0,00297848	0,00003041	-0,00000019
Base 2	3	1000×10^8	12,31283000	0,07672538	-0,00297848	0,00003041	-0,00000019
PP_g	3	800×10^7	12,10352798	-0,00769659	0,00007324	-0,000006502	-0,000000041
HP_gA	3	800×10^8	12,10352798	-0,00769659	0,00007324	-0,000006502	-0,000000041

(A) cas d'une germination instantanée (n=3)

	n	$\dot{N}_A \text{ (m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}$	A	B	C	D	E
Liant 1	4	800×10^8	20,6024798	-0,2240154	0,0025630	-0,0000128	-0,00000008

(B) cas d'une germination sporadique (n=4)

Tableau. A.5 Loi de cristallisation selon le formalisme d'Ozawa

La densité initiale de germes (N'_0) et la vitesse de germination (\dot{N}_A) sont extrapolées à 50°C.

A.3.2 Effet de l'étirage dans l'air

Dans le cadre du formalisme d'Ozawa, Jay [2] et Tribout [3] ont proposé de modifier le paramètre $\ln(\chi(T))_{\text{exp}}$ en ajoutant une fonction dépendant de l'écoulement. En réalité, les expériences de cristallisation induite ont été réalisées en cisaillement, mais nous supposons en première approximation une équivalence entre le taux de cisaillement et le taux d'élongation :

$$\bullet \quad \ln(\chi(T, \dot{\gamma})) = \ln(\chi(T))_{\text{exp}} + 3 \ln(1 + q\dot{\gamma} + r\dot{\gamma}^2) \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} \equiv \dot{\alpha} \quad (\text{Eq.2.19})$$

Avec $\ln(\chi(T))_{\text{exp}}$ la loi empirique issue des mesures expérimentales, q et r dépendant du matériaux [4]

$$\bullet \quad \ln[\chi(\dot{\gamma})] = \ln[\chi_0] + A[1 - \exp(-\tau_1 \dot{\gamma})] + \tau_2 \dot{\gamma} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} \equiv \dot{\alpha} \quad (\text{Eq.2.20})$$

Avec A, τ_1 et τ_2 des paramètres dépendant de la masse molaire [2,3]

Le tableau A.6 donne les valeurs des différents coefficients selon la masse molaire et la nature du polymère.

M_w (kg/mol)	Homopolymère [2]					Copolymère [3]
	100	200	270	370		290
A	4	5	6,3	6,7	q	1
τ_1	0,05	0,2	0,5	0,9	r	-0,05
τ_2	0	0	0,07	0,11		

Tableau. A.5 Coefficient des fonctions $f(\dot{\gamma}) \equiv f(\dot{\alpha})$

pour tenir compte de l'effet de l'étréage sur $\ln(\chi(T))_{exp}$

Nous utiliserons ces lois en choisissant les coefficients adéquats en fonction de la nature et la masse molaire des polymères de l'étude :

- CoP \leftrightarrow loi Tribout [3],
- PPg \leftrightarrow loi Jay [2] ($M_w=200.10^3$ g/mol),
- Liant 1 \leftrightarrow loi Jay ($M_w=200.10^3$ g/mol),
- Liant 7 \leftrightarrow loi Jay ($M_w=270.10^3$ g/mol)...

Références Bibliographiques

- [1] Hieber C.A.: **Modeling/Simulating the Injection Molding of Isotactic Polypropylene**, Polymer Engineering and Science, 42(7), p.1387, 2002
- [2] F. Jay: **Etude de la cristallisation de Polypropylènes en Ecoulement- Application à la Modélisation du Procédé d'extrusion de Film à Plat- Propriétés Mécaniques Résultantes**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1996
- [3] C. Tribout: **Etude Expérimentale et Théorique de la Cristallisation du Polypropylène sous Cisaillement. Application au Procédé d'Injection**, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Cemef, 1993

Résumé de la thèse

Dans l'industrie alimentaire, de nombreuses structures sont réalisées par extrusion couchage. Nous nous sommes focalisé sur l'extrusion couchage de structures multicouches de type polypropylène/polypropylène greffé (liant) /aluminium réalisé par extrusion couchage. Dans ce type de structure, l'adhésion dépend fortement des conditions de procédé pour un liant donné. Au cours du procédé, une réaction a lieu entre les molécules greffées et les oxydes d'aluminium. En effet, le polypropylène est greffé avec des molécules polaires telles que l'aluminium afin de renforcer son affinité vis à vis de l'aluminium. Nous avons donc cherché à déterminer quels paramètres influençaient l'adhésion et pourquoi. Un model capable de simuler le procédé et quantifier l'impact de l'histoire thermique sur l'adhésion a donc été développé. Nous avons démontré que l'histoire thermique a une importance cruciale sur la cinétique de création de liaisons à l'interface mais aussi sur la structure du film qui va gouverner les propriétés mécaniques du film. Des mesures de densité de liaison à l'interface par XPS et la caractérisation des propriétés mécaniques ont révélé que c'est la combinaison de ces deux phénomènes qui explique l'adhérence mesurée lors des tests de pelage.

In packaging industry, many structures are produced by extrusion coating. This study is focused on the extrusion coating of multilayered structure polypropylene / grafted polypropylene (tie layer) onto an aluminium foil. In these structure, adhesion is strong dependent on the process parameter such as temperature and speed line. During the process, a chemical reaction occurs between the polymeric grafted chains and the aluminium oxides. Indeed, polypropylene used as a tie layer was grafted in order to increase its affinity with a polar surface such as an aluminium foil.

Our purpose is to study how process parameters can promote adhesion in grafted polypropylene/aluminium laminates. We investigate the complex interplay between adhesion, the formation of bonds at the interface and the mechanical properties of the polymer film. The density of bonds created at the interface is quantified by X-Ray Spectroscopy measurements after removing the polymer film from the aluminium surface by dissolution in hot xylene. DMA and tensile tests are performed to characterize the mechanical properties of polymer films. A numerical model of extrusion coating has been used to quantify the impact of cooling on adhesion. A good correlation has been found between the thermal history, the formation of bonds and the mechanical properties of the polymer films. It appears that high temperature conditions can improve adhesion by increasing the open time for the reaction and the rate of the chemical reaction between grafted polymer chains and aluminium.